



CNEN/SP

ipen

**Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares**

**AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA NA TENACIDADE À FRATURA E RESISTÊNCIA À FLEXÃO DA ZIRCÔNIA TETRAGONAL POLICRISTALINA COM ADIÇÕES DE ÍTRIA

HOMERO BASANI

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Tecnologia Nuclear.**

**Orientador:
Dr. José Carlos Bressiani**

**São Paulo
1992**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA NA TENACIDADE À FRATURA E RESISTÊNCIA
À FLEXÃO DA ZIRCÔNIA TETRAGONAL POLICRISTALINA
COM ADIÇÕES DE ÍTRIA.

HOMERO BASANI



Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Mestre na Área de Concentração em Tecnologia Nuclear.

Orientador : Dr. José Carlos Bressiani

São Paulo

1992

Aos meus pais
José e Helena

Geh weiter, in jede Richtung,
Wir haben Wahrheiten für dich aufgestellt,
In Ihren Rissen leuchten unsre Sender,
Zu jeder vollen Stunde senden wir deine Werte.

*Vá em frente, em qualquer direção,
Nós estabelecemos verdades para você,
Em suas trincas brilham nossos transmissores,
A cada hora completa mandamos seus valores.*

Einstürzenden Neubauten

Tout le progrès de notre effort
cérébral consiste à constater des faits matériels au moyen
d'instruments ridiculement imparfaits, qui suppléent cependant un peu
à l'incapacité de nos organes.

Todo o progresso de nosso esforço
cerebral consiste em constatar os feitos materiais por meio de
instrumentos ridiculamente imperfeitos, que assim suprem um pouco a
incapacidade de nossos órgãos.

Guy de Maupassant

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. José Carlos Bressiani pela amizade, pelos ensinamentos e conhecimentos transmitidos, pela permanente colaboração e orientação no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN e em especial ao Departamento de Metalurgia Nuclear e à Coordenadoria de Projetos Especiais - COPESP pela possibilidade de desenvolver este trabalho, à CAPES e à FINEP pelo auxílio financeiro.

À METAL LEVE, ao LSI-USP por possibilitarem a utilização dos microscópios eletrônicos de varredura, ao IPT pelo uso da prensa isostática e ao INT por permitir a realização dos ensaios de tenacidade à fratura.

Ao IP do IPEN pelo uso da infra-estrutura e dos computadores e em especial à Srta Maria do Carmo Costa Falcão pelo inestimável auxílio no tratamento estatístico dos dados experimentais, programação e utilização do SAS, sempre com valiosas sugestões e muito bom humor.

Ao TF e em especial ao Dr. George Lucki pela irradiação das amostras de Y-TZP, ao MEC pelas análises de espectrografia de emissão e ao TFR do IPEN pela análise de ativação instrumental de nêutrons

Aos funcionários dos laboratórios de difração de raios X, propriedades mecânicas e metalografia do Departamento de Metalurgia Nuclear pelo apoio recebido.

À Dra Ana Helena de Almeida Bressiani pelo inestimável auxílio em relação à caracterização microestrutural das amostras utilizadas neste estudo e aos ensinamentos transmitidos durante nossas proveitosas discussões.

Aos pesquisadores, técnicos e bolsistas da Divisão de Materiais Cerâmicos - MMC do IPEN pelo auxílio prestado durante a realização deste trabalho. Aos colegas de divisão da COPESP pela convivência plena de harmonia e alegria.

Aos meus familiares pelo carinho, encorajamento e paciência nos momentos difíceis. Aos amigos que sempre me apoiaram e incentivaram desde o início e a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho

INFLUÊNCIA DA MICROESTRUTURA NA TENACIDADE À FRATURA E RESISTÊNCIA
À FLEXÃO DA ZIRCÔNIA TETRAGONAL POLICRISTALINA
COM ADIÇÕES DE ÍTRIA.

Homero Basani

RESUMO

Neste estudo foi avaliado o efeito de variáveis microestruturais como composição química, tamanho médio de grão e quantidade de fases na tenacidade à fratura e na resistência à flexão da zircônia tetragonal policristalina com adições de ítria : Y-TZP. Os corpos de prova foram obtidos a partir de pós de zircônia co-precipitados com 2 e 3 mol% de ítria e sinterizados em diversas condições para obtenção de diferentes tamanhos de grão. Todas as amostras tiveram densidade acima de 97 % da densidade teórica e tamanhos de grão variando de 0,24 a 0,57 μm . Para a determinação da tenacidade à fratura empregou-se dois métodos distintos : o da barra entalhada e o de impressão Vickers, no qual analisou-se os diversos modelos matemáticos existentes na literatura. A resistência à flexão foi feita sob quatro pontos para algumas condições de sinterização com acompanhamento da variação da porcentagem de fase tetragonal nos corpos de prova antes e após a realização do ensaio. Também avaliou-se a susceptibilidade à transformação da estrutura tetragonal para a estrutura monoclinica sob diferentes fluxos integrados de nêutrons térmicos de uma amostra de Y-TZP com 3 mol% de ítria.

INFLUENCE OF MICROSTRUCTURE ON FRACTURE TOUGHNESS AND BENDING
STRENGTH OF TETRAGONAL ZIRCONIA POLYCRYSTALS
WITH YTTRIA ADDITIONS

Homero Basani

ABSTRACT

The effect of chemical composition, average grain size and phases content on fracture toughness and bending strength of Y-TZP (tetragonal zirconia polycrystals with yttria additions) has been studied. Samples have been prepared from zirconia powders coprecipitated with 2 and 3 mol% yttria, and sintered according to different routes in order to promote different grain size specimens. All samples reached higher than 97% theoretical density and grain sizes ranging from 0,24 to 0,57 μm . Fracture toughness determinations have been done by two different methods : notched beam and Vickers indentation; for the latter several available mathematical models have been considered for analyses. Four point bending strength measurements have been carried out on samples sintered under various conditions following the variation of tetragonal phase content before and after testing. The susceptibility of tetragonal-to-monoclinic phase transformation of one 3 mol% yttria specimen under thermal neutron fluxes has also been studied.

ÍNDICE

página

1- INTRODUÇÃO.....	01
--------------------	----

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- Zircônia.....	04
2.2- Retenção da fase tetragonal.....	06
2.2.1- Termodinâmica da transformação de fase tetragonal → monoclínica da zircônia.....	07
a) Efeito da energia livre química.....	07
b) Efeito da energia de deformação.....	11
c) Efeito da energia de superfície.....	13
2.2.2- Perda de constrição por microtrincas e maclas.....	15
a) Formação de microtrincas.....	15
b) Formação de maclas.....	17
c) Formação simultânea de microtrincas e maclas.....	18
2.3- Diagrama de fases.....	19
2.4- Aumento da tenacidade.....	23

3- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1- Materiais empregados.....	29
3.2- Caracterização química.....	29
3.3- Caracterização física.....	29
3.4- Prensagem e sinterização.....	32
3.5- Determinação da densidade hidrostática.....	33
3.6- Porcentagem de fase tetragonal.....	34
3.7- Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão.....	35
3.8- Determinação da tenacidade pelo método de impressão Vickers.....	37
3.8.1- Modelos baseados em trincas tipo radial/mediana.....	41
3.8.2- Modelos baseados em trincas tipo Palmqvist.....	43
3.9- Ensaio de tenacidade à fratura pelo método da barra entalhada.....	44

3.10-	Ensaio de resistência mecânica à flexão.....	46
3.11-	Determinação da porcentagem de fase tetragonal.....	48
3.12-	Estabilidade de fases sob feixe neutrônico.....	48
4- RESULTADOS E DISCUSSÕES		
4.1-	Caracterização física e química dos pós utilizados.....	50
4.2-	Determinação do tamanho médio de grânulo e de partícula, área de superfície específica e densidade dos pós empregados.....	52
4.3-	Determinação da porcentagem de fase tetragonal.....	55
4.4-	Determinação da densidade a verde e após a sinterização.....	57
4.5-	Porcentagem de fase tetragonal no material sinterizado.....	59
4.6-	Espessura da camada monoclinica.....	63
4.7-	Caracterização microestrutural.....	65
4.8-	Dureza Vickers.....	73
4.9-	Determinação do tipo de trinca após o ensaio de impressão Vickers.....	75
4.10-	Determinação do fator de intensidade de tensão crítica empregando modelos que consideram trincas tipo Palmqvist.....	76
4.11-	Determinação do fator de intensidade de tensão crítica empregando modelos que consideram trincas tipo radial/mediana.....	80
4.12-	Análise do comportamento das trincas produzidas no ensaio de impressão Vickers para determinação do K_{IC}	86
4.13-	Determinação do K_{IC} pelo método da barra entalhada.....	88
4.14-	Comparação entre K_{IC} pela barra entalhada e K_{IC} por impressão Vickers.....	89
4.15-	Determinação da resistência mecânica à flexão.....	91
4.16-	Determinação de fase tetragonal nas superfícies como sinterizada, polida, retificada e fraturada por difratometria de raios X.....	96
4.17-	Estabilidade sob feixe neutrônico.....	98
5-	CONCLUSÕES.....	101
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105

LISTA DE FIGURAS

	página
Figura 2.1 - Curva dilatométrica esquemática da zircônia pura.....	5
Figura 2.2 - Gráfico da variação da energia livre em função da temperatura para a zircônia pura (linha cheia) e para a solução sólida zircônia-ítria (linha pontilhada).....	8
Figura 2.3 - Diagrama de fases do sistema zircônia-ítria.....	9
Figura 2.4 - Diagrama de fases do sistema zircônia-céria.....	10
Figura 2.5 - Diagrama de fases do sistema zircônia-magnésia.....	10
Figura 2.6 - Gráfico representando as condições em que $\Delta G_{t \rightarrow m} = 0$ considerando os vários termos de energia superficial.....	21
Figura 2.7 - Regiões de fases indicando as condições de transformação $t \rightarrow m$ da zircônia associados aos fenômenos superficiais como uma função do tamanho normalizado de partícula em função da temperatura ou composição.....	22
Figura 2.8 - Esquema de uma trinca e a região transformada ao redor da ponta dessa trinca.....	25
Figura 3.1 - Esquema de trincas tipo radial-mediana (a) e trincas tipo Palmqvist (b) mostrando as dimensões c , a e l para o cálculo do K_{IC}	40
Figura 4.1 - Micrografias eletrônicas de varredura dos grânulos dos pós Z2Y e Z3Y.....	53
Figura 4.2 - Micrografias eletrônicas de transmissão dos pós Z2Y e Z3Y.....	54
Figura 4.3 - Histogramas de distribuição de tamanho de partículas dos pós Z2Y e Z3Y.....	55

Figura 4.4 - Difrátogramas de raios X dos pós Z2Y e Z3Y.....	56
Figura 4.5 - Difrátogramas de raios X para amostras com 2 mol% de ítria sinterizadas a 1400, 1450°C por 1 hora e a 1500°C por 1, 3 e 5 horas.....	61
Figura 4.6 - Difrátogramas de raios X para amostras com 3 mol% de ítria sinterizadas a 1400, 1450°C por 1 hora e a 1500°C por 1, 3 e 5 horas.....	62
Figura 4.7 - Gráfico de porcentagem de fase monoclinica em função da espessura de camada retirada da amostra Z2Y-1400/1.....	64
Figura 4.8 - Micrografia eletrônica de varredura da amostra com 2 mol% de ítria sinterizada a 1500°C por 5 horas.....	65
Figura 4.9 - Histogramas de distribuição de tamanho de grão para as amostras contendo 2 mol% de ítria.....	68
Figura 4.10 - Histogramas de distribuição de tamanho de grão para as amostras contendo 3 mol% de ítria.....	68
Figura 4.11 - Micrografia eletrônica de transmissão de microestrutura típica de Y-TZP, mostrando a existência unicamente de grãos tetragonais.....	70
Figura 4.12 - Micrografia eletrônica de transmissão de uma amostra de Y-TZP contendo 2 mol % ítria mostrando a região de grãos tetragonais e a região monoclinica próxima à borda da amostra.....	70
Figura 4.13 - Micrografia eletrônica de transmissão mostrando o início de formação de maclas em um grão tetragonal pela ação do feixe eletrônico concentrado.....	71

Figura 4.14 - Micrografia eletrônica de transmissão da amostra Z2Y-1500/5 em campo claro (a) e em campo escuro a partir de elétrons espalhados difusamente (b) evidenciando a presença de fase amorfa.....	72
Figura 4.15 - Micrografia eletrônica de varredura de impressão Vickers em amostra Z2Y.....	74
Figura 4.16 - Micrografia eletrônica de varredura de impressão Vickers em amostra Z3Y.....	74
Figura 4.17 - Micrografia eletrônica de varredura de amostra com 3 mol% ítria após polimento da superfície contendo impressão Vickers.....	75
Figura 4.18 - Gráfico de K_{Ic} em função do tamanho médio de grão para as amostras Z2Y. Neste gráfico estão incluídos os dados das quatro equações que consideram trincas tipo Palmqvist.....	79
Figura 4.19 - Gráfico de K_{Ic} em função do tamanho médio de grão para as amostras Z3Y. Neste gráfico estão incluídos os dados das quatro equações que consideram trincas tipo Palmqvist.....	80
Figura 4.20 - Gráfico de K_{Ic} em função do tamanho médio de grão para as amostras Z2Y. Neste gráfico estão incluídos os dados das quinze equações que consideram trincas tipo radial / mediana.....	85
Figura 4.21 - Gráfico de K_{Ic} em função do tamanho médio de grão para as amostras Z3Y. Neste gráfico estão incluídos os dados das quinze equações que consideram trincas tipo radial / mediana.....	85

Figura 4.22 - Micrografia eletrônica de varredura de impressão Vickers de amostra contendo 2 mol% de ítria evidenciando o percurso não linear da trinca produzida no ensaio.....	87
Figura 4.23 - Micrografia eletrônica de varredura de impressão Vickers de amostra contendo 3 mol% de ítria mostrando o percurso das trincas produzidas no ensaio.....	87
Figura 4.24 - Gráfico de módulo de ruptura à flexão em função do tamanho de grão para amostras Z2Y e Z3Y.....	95
Figura 4.25 - Gráfico da porcentagem de fase tetragonal nas faces sinterizada , polida , retificada e fraturada.....	97.

LISTA DE TABELAS

página

Tabela 4.I - Resultados de análise espectrográfica semiquantitativa.....	51
Tabela 4.II - Resultados de análise por ativação instrumental de nêutrons.....	51
Tabela 4.III - Porcentagem em peso de impurezas na forma de óxidos.....	52
Tabela 4.IV- Valores de área de superfície específica (S), de tamanho equivalente de partícula (D), de tamanho médio de partícula ($\bar{T}_p$) e densidade dos pós (ρ_p).....	54
Tabela 4.V - Resultados de porcentagem de fase tetragonal para os pós Z2Y e Z3Y.....	56
Tabela 4.VI - Resultados de densidade a verde (ρ_v) dos compactados, densidade hidrostática das amostras sinterizadas (ρ), porcentagem da densidade teórica tanto para amostras a verde quanto para as sinterizadas ($\% \rho$) e porcentagem de retração linear ($\% R$).....	58
Tabela 4.VII - Resultados de porcentagem de fase tetragonal nas superfícies inferior e superior das amostras de Y-TZP sinterizadas.....	60

Tabela 4.VIII - Resultados de determinação da espessura da camada monoclinica presente na superfície de algumas amostras de Y-TZP.....	64
Tabela 4.IX - Resultados de determinação de tamanho médio de grão ($\bar{t}_g$) e de fator de forma (F) para as várias amostras de Y-TZP.....	66
Tabela 4.X - Valores de dureza Vickers para as várias amostras de Y-TZP.....	73
Tabela 4.XI - Resultados de determinação do fator de intensidade de tensão crítica para os modelos de trincas tipo Palmqvist. Resultados de K_{Ic} em $MN/m^{3/2}$, sendo que aqueles indicados com um asterisco encontram-se fora do intervalo de validade da equação considerada.....	76
Tabela 4.XII - Diferenças entre os resultados obtidos a partir dos quatro modelos baseados em trincas Palmqvist para as diversas amostras de Y-TZP. São dados os maiores e os menores valores médios de K_{Ic} e a porcentagem de variação desses valores para a mesma amostra.....	78
Tabela 4.XIII - Resultados de determinação do fator de intensidade de tensão crítica usando modelos que consideram trincas tipo radial / mediana. Resultados de K_{Ic} em $MN/m^{3/2}$, sendo que aqueles resultados indicados com um asterisco encontram-se fora do intervalo de validade da equação considerada.....	82

Tabela 4.XIV - Diferenças entre os resultados obtidos a partir dos modelos baseados em trincas radial/mediana para as diversas amostras de Y-TZP, sendo dados os maiores e os menores valores médios de K_{Ic} e a porcentagem de variação desses valores para a mesma amostra.....	84
Tabela 4.XV - Resultados de densidade a verde (ρ_v) , densidade hidrostática após sinterização (ρ_h), ambas em g/cm^3 e porcentagem da densidade teórica ($\% \rho_t$) das barras para ensaio de tenacidade à fratura com 2 e 3 mol% de ítria sinterizadas a $1500^\circ C$. Para cada amostra foram feitos dois ensaios denominados <u>a</u> e <u>b</u>	88
Tabela 4.XVI. - Resultados de fator de intensidade de tensão crítica K_{Ic} em $MN/m^{3/2}$ pelo método da barra entalhada das amostras Z2Y-1500/1 e Z3Y-1500/1 e o desvio padrão.....	89
Tabela 4.XVII- Resultados comparativos de K_{Ic} pelo método da barra entalhada e os obtidos pelo método de impressão Vickers utilizando modelos de trincas Palmqvist.....	90
Tabela 4.XVIII- Resultados da relação entre comprimento da trinca (l) e comprimento da meia diagonal (a) da impressão Vickers.....	91
Tabela 4.XIX - Densidade a verde (ρ_v) e após a sinterização (ρ_h) em g/cm^3 e porcentagem da densidade teórica ($\% \rho$) de amostras de Y-TZP.....	92.
Tabela 4.XXa - Resultados de MRF para amostras Z2Y.....	93
Tabela 4.XXb - Resultados de MRF para amostras Z3Y.....	94

Tabela 4.XXI- Resultados de difratometria de raios X para a determinação da porcentagem de fase tetragonal nas superfícies sinterizadas (T_S), polidas (T_P), retificadas (T_R) e fraturadas (T_F) das amostras de Y-TZP.....96

Tabela 4.XXII - Resultados de determinação de fase tetragonal no Y-TZP irradiado em diferentes períodos de tempo sob fluxo de nêutrons térmicos.....99

I - INTRODUÇÃO

ZIRCÔNIA TETRAGONAL POLICRISTALINA

A utilização de cerâmicas para aplicações estruturais é limitada pela baixa tenacidade inerente aos materiais cerâmicos nas condições de uso. Além disso, a produção de cerâmicas de alto desempenho está intimamente ligada a fatores intrínsecos ao material quanto a fatores extrínsecos relacionados aos processos de fabricação e ao custo final do produto /1/.

A descoberta do fenômeno de aumento da tenacidade pela transformação martensítica induzida por tensão na zircônia /2/ permitiu o desenvolvimento de uma nova classe de materiais cerâmicos de elevada tenacidade. Esses materiais possuem também alta resistência mecânica e relativa tolerância quanto às dimensões das falhas de processamento.

Dentre as cerâmicas para aplicação em condições de solicitação mecânica à base de ZrO_2 , a Zircônia Tetragonal Policristalina (TZP - Tetragonal Zirconia Polycrystals) ocupa uma posição de destaque em decorrência de suas excelentes propriedades mecânicas, sua elevada resistência à abrasão e sua alta inércia química

entre outras. A TZP pode ser definida como um material predominantemente monofásico com grãos que não se transformam espontaneamente na temperatura ambiente devido à adição de quantidade conveniente de óxidos estabilizantes e à constrição imposta pelos grãos uns em relação aos outros. A TZP é um dos materiais que possui os mais elevados valores de tenacidade e resistência mecânica dentre os materiais cerâmicos policristalinos, em decorrência principalmente do controle da microestrutura para se manter a quantidade de fase tetragonal transformável ativa que pode atingir até 100%.

A Zircônia Tetragonal Policristalina estabilizada com ítria (Y-TZP) tem sido amplamente estudada sob vários aspectos nos últimos 15 anos, principalmente devido à sua elevada tenacidade em relação a outros materiais cerâmicos e à sua alta resistência mecânica, tendo sido encontrados valores de K_{Ic} de até 15 MPa.m^{1/2} e de resistência mecânica à flexão de até 2000 MPa /3/, valores notáveis quando se consideram materiais cerâmicos. Porém é necessário salientar que a utilização também se deve à elevada dureza e à excelente resistência ao desgaste /4/.

As principais aplicações da Y-TZP são bocais de extrusão e de trefilação de fios, selos mecânicos, componentes de bombas, meio de moagem para moinhos de bolas, guia fios, guilhotinas, facas, tesouras, ferramentas de corte, selos e guias de válvulas, medidores e ferramentas de precisão, ferramentas mecânicas, componentes resistentes à abrasão e corrosão entre outras /5/.

Para a produção de uma cerâmica para as aplicações citadas anteriormente é importante em primeiro lugar assegurar a alta qualidade do pó de partida, que precisa ser composto de partículas extremamente finas e com distribuição estreita de tamanhos o que leva à densificação devido à alta reatividade do pó com crescimento controlado de grão /6,7/. Outro fator fundamental é a homogeneidade de composição química, ou seja, a perfeita distribuição do óxido estabilizante nas partículas de zircônia que compõem o material de partida. A concentração de óxido estabilizante pode em alguns casos variar em uma faixa razoavelmente larga.

O segundo ponto fundamental para a obtenção de corpos de TZP é o processamento utilizado para a sua fabricação. Parâmetros microestruturais como tamanho médio de grão, tamanho e distribuição de falhas entre outros devem ser controlados a fim de se otimizar as propriedades mecânicas /8/.

Este estudo tem como objetivo estabelecer as melhores condições de processamento e determinar a microestrutura adequada para se obter a maximização das propriedades mecânicas e avaliar a susceptibilidade à transformação de fase tetragonal → monoclínica do Y-TZP sob fluxo de nêutrons.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- Zircônia

O óxido de zircônio ou zircônia (ZrO_2) no estado puro apresenta três formas polimórficas à pressão normal: a estrutura cúbica que é estável do ponto de fusão (2680°C) até 2350°C , quando se transforma para a estrutura tetragonal; à temperatura de 1170°C a zircônia tetragonal se transforma para a estrutura monoclinica que é a forma estável à temperatura ambiente. A transformação de fase cúbica $\rightarrow$ tetragonal depende da difusão das espécies atômicas /9,10,11/, porém a transformação tetragonal $\rightarrow$ monoclinica não envolve a difusão das espécies atômicas pois é de natureza martensítica /10,12,13,14,15/ e tem grande importância técnica. Várias propriedades da zircônia pura têm sido amplamente estudadas na literatura por diversas técnicas, sendo mostrada na figura 2.1 uma curva dilatométrica esquemática da zircônia /16/, evidenciando as temperaturas de início e fim (A_s e A_f respectivamente) da transformação monoclinica $\rightarrow$ tetragonal no ciclo de aquecimento e as temperaturas de início e fim (M_s e M_f respectivamente) da transformação tetragonal $\rightarrow$ monoclinica no ciclo reverso.

À temperatura de 1170°C ocorre a transformação de fase monoclinica para tetragonal na direção do aumento de temperatura enquanto que no ciclo inverso essa transformação é verificada em temperaturas de aproximadamente 850 a 1000°C /4/.

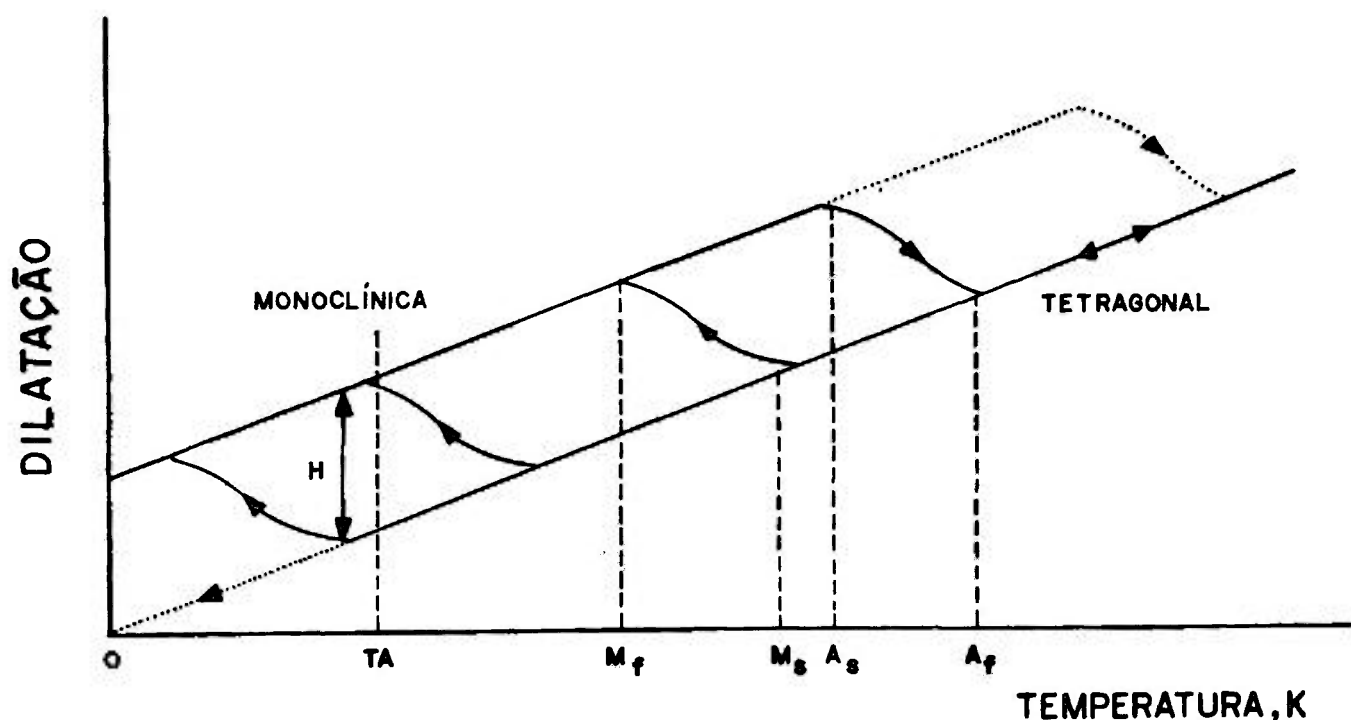


Figura 2.1 - Curva dilatométrica esquemática da zircônia pura./16/

Como mencionado anteriormente a transformação tetragonal $\rightarrow$ monoclinica tem considerável importância técnica pois a essa transformação estão associados um aumento de volume de 4,9% /17/ e uma deformação de cisalhamento de até 7% /4/, o que impede a produção de corpos densos de zircônia pura devido à formação de macrotrincas na etapa de resfriamento após a sinterização do corpo. A existência da histerese térmica nos ciclos de aquecimento e de resfriamento, da não ocorrência de difusão durante a mudança de fase, bem como do aumento de volume e da deformação de cisalhamento decorrentes da transformação de fase tetragonal $\rightarrow$ monoclinica são algumas características de uma transformação martensítica.

A transformação martensítica pode ser usada como um instrumento para o aumento da tenacidade da zircônia /2,18,19,20,21/. De uma forma complexa o aumento da tenacidade da zircônia está intimamente ligada à retenção da fase tetragonal à temperatura ambiente, isto é, dessa fase metaestável de alta temperatura nas condições de uso de uma peça de TZP, e da possibilidade da estrutura tetragonal se transformar para a estrutura monoclinica no caso de uma trinca iniciar seu movimento quando esta peça for solicitada. Para a compreensão do mecanismo de aumento de tenacidade é necessária primeiramente a análise individual dessas condições, ou seja, em primeiro lugar devem-se fazer algumas considerações a respeito dos parâmetros envolvidos na retenção da fase tetragonal, posteriormente é preciso se analisar o fenômeno de aumento de tenacidade por transformação de fase induzida por tensão.

2.2 - Retenção da fase tetragonal

A microestrutura é um dos principais fatores que controlam a retenção da fase tetragonal e conseqüentemente existe um tamanho de grão crítico abaixo do qual pode-se evitar a transformação espontânea da estrutura tetragonal para a monoclinica. O efeito do tamanho de grão crítico pode ser explicado através do balanço termodinâmico da transformação de fase, considerando-se a variação de energia livre química de uma partícula que se transforma, a variação da energia de deformação devido ao aumento volumétrico e a variação de energia superficial pela criação de novas superfícies após a transformação de fase. Inicialmente esses termos são considerados separadamente para se poder determinar em seguida a relação entre os mesmos para a retenção da fase tetragonal da zircônia.

2.2.1- Termodinâmica da transformação de fase tetragonal → monoclínica da zircônia.

A termodinâmica da transformação tetragonal → monoclínica tem sido amplamente investigada na literatura /18,22,23,24,25,26,27,28,29/ , sendo estabelecido que a variação da energia livre da transformação de uma partícula confinada em uma matriz pode ser descrita como :

$$\Delta G_{t \rightarrow m} = -\Delta G_q + \Delta U_d + \Delta U_s \quad (1)$$

sendo:

$\Delta G_{t \rightarrow m}$ a variação da energia livre da transformação $t \rightarrow m$;

ΔG_q a variação da energia livre química;

ΔU_d a variação da energia de deformação;

ΔU_s a variação da energia de superfície.

É importante mencionar que somente são consideradas apenas as temperaturas nas quais a variação de energia livre química é negativa e que por conveniência o termo $-\Delta G_q$ é representado como $|\Delta G_q|$.

a) Efeito da energia livre química : ΔG_q

Na figura 2.2 a linha cheia representa a variação da energia livre química em função da temperatura para a zircônia pura, sendo T_0 a temperatura na qual as fases tetragonal e monoclínica possuem a mesma energia livre. Nessa figura a linha pontilhada representa a variação da energia livre para a solução sólida $ZrO_2-Y_2O_3$, onde T'_0 é a temperatura

de transformação tetragonal $\rightarrow$ monoclínica para a zircônia estabilizada com ítria. Para ambos os casos quando $T > T_0$ ou T'_0 a fase tetragonal possui menor energia livre e é mais estável, enquanto a estrutura monoclínica o é para $T < T_0$ ou T'_0 .

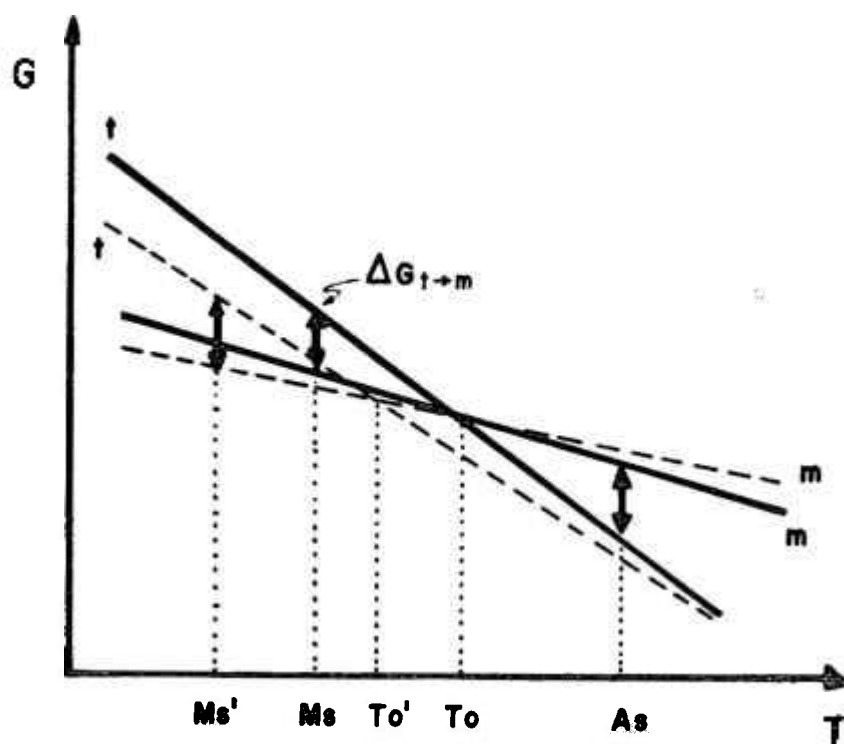


Figura 2.2 - Gráfico da variação da energia livre em função da temperatura para a zircônia pura (linha cheia) e para a solução sólida zircônia-ítria (linha pontilhada) /30/.

Por diminuir a força motriz da transformação tetragonal $\rightarrow$ monoclínica da zircônia, a adição de óxidos estabilizantes das estruturas de alta temperatura da zircônia permite a retenção das

mesmas à temperatura ambiente de acordo com a quantidade empregada. Para a obtenção de TZP utilizam-se os óxidos de ítrio e de cério principalmente devido à grande solubilidade dos mesmos na zircônia e às baixas temperaturas de decomposição eutetóide de 550° e 1020°C para os sistemas zircônia-ítria e zircônia-céria respectivamente. As figuras 2.3, 2.4 e 2.5 são diagramas de fases dos sistemas $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ e $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$, mostrando as baixas temperaturas de decomposição eutetóide dos dois primeiros em relação à temperatura de 1400°C verificada no diagrama zircônia-magnésia /8,31,32,33/.

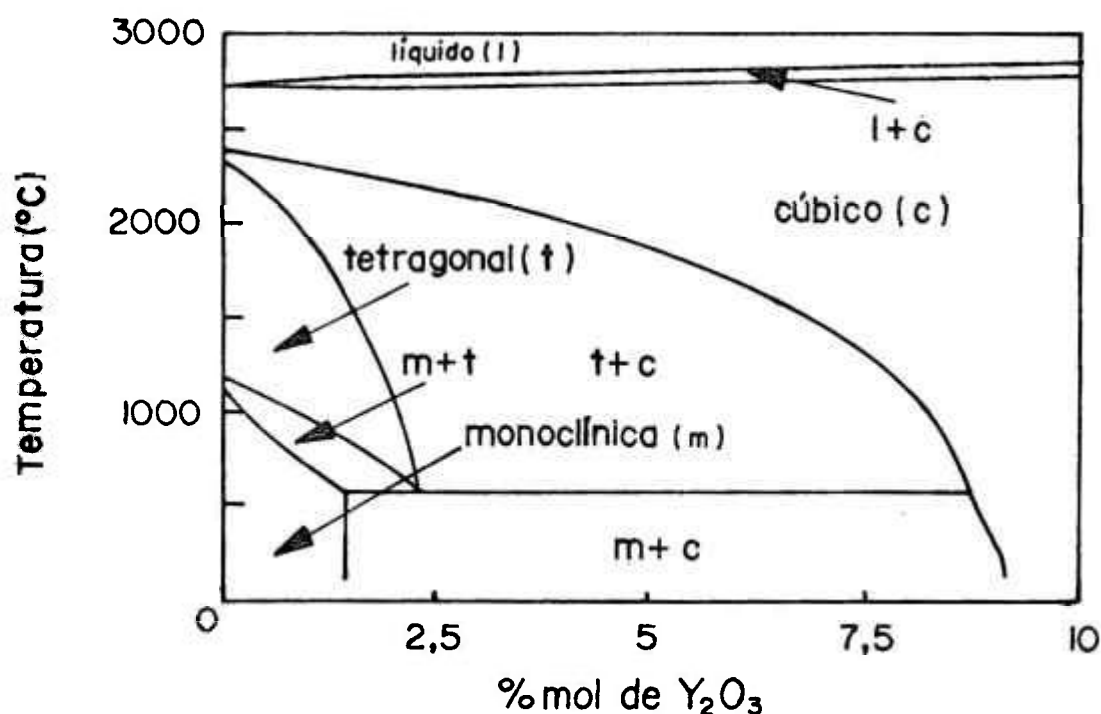


Figura 2.3 - Diagrama de fases do sistema zircônia-ítria /8/.

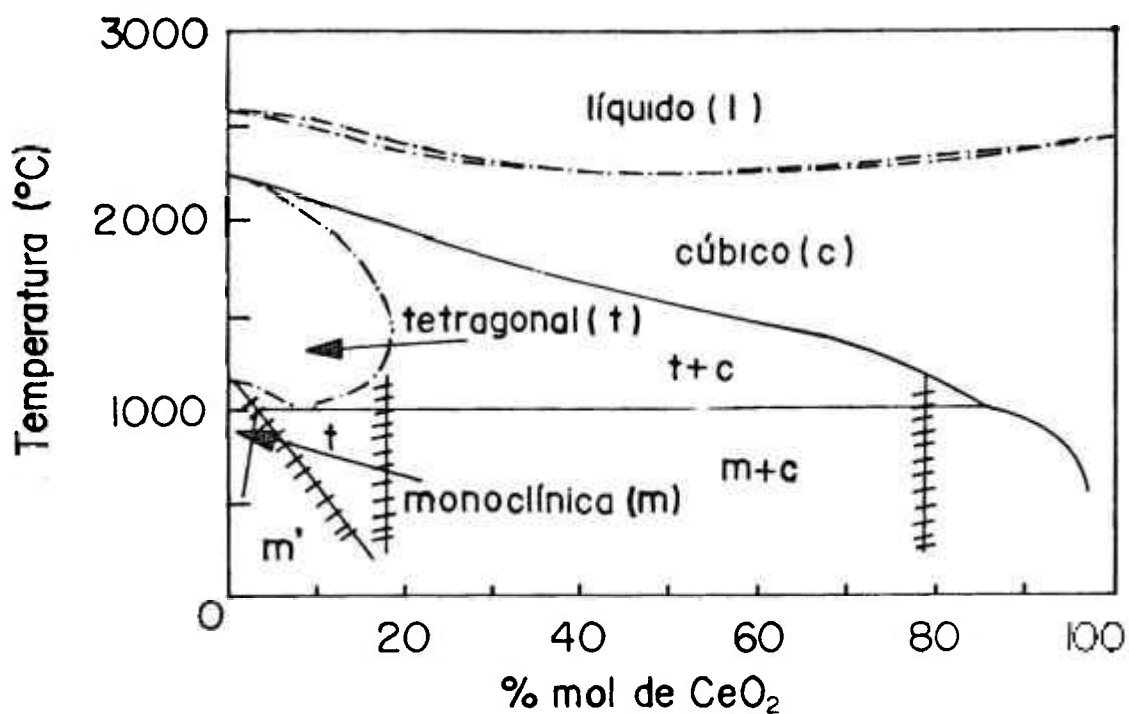


Figura 2.4 - Diagrama de fases do sistema zircônia-céria /8/ .

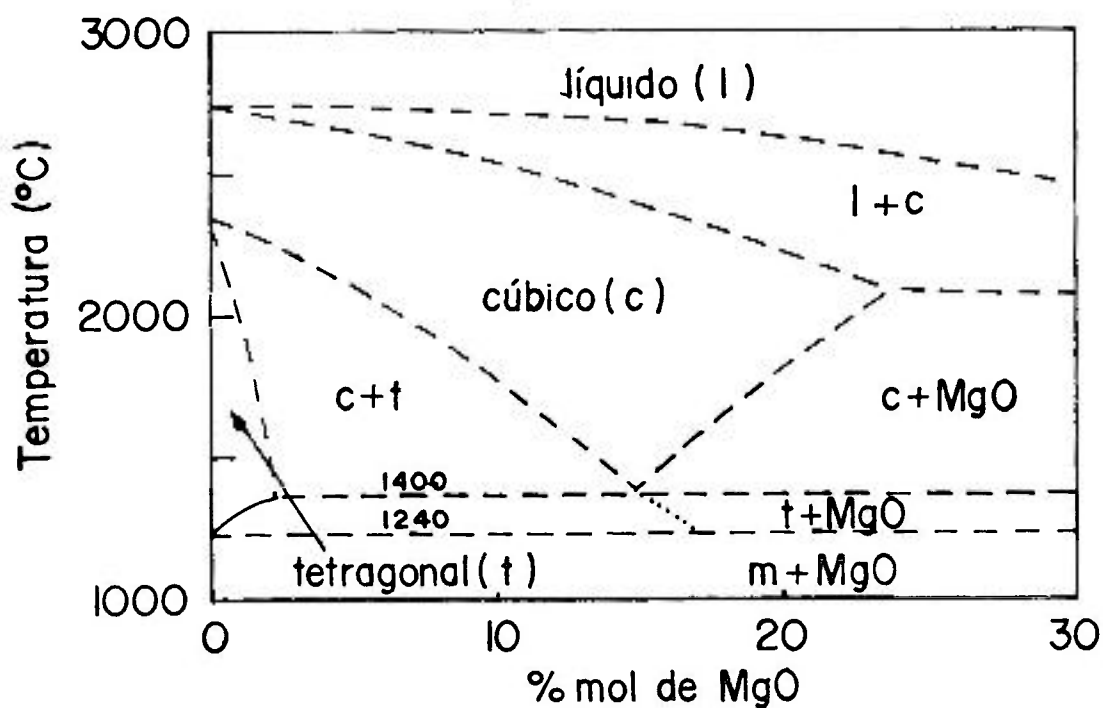


Figura 2.5 - Diagrama de fases do sistema zircônia-magnésia /8/.

b) Efeito da energia de deformação : ΔU_d

Para se analisar o efeito da energia de deformação, duas situações distintas são consideradas : um sistema contendo uma partícula livre e isolada de zircônia pura, isto é, na qual não há atuação de nenhuma tensão externa e um sistema contendo uma partícula de zircônia confinada em uma matriz sólida. Além disso, nas considerações desenvolvidas neste item não é computada a contribuição da variação da energia de superfície que ocorre quando a transformação de fase se processa.

b.1 - Partícula isolada

A uma temperatura $T < T_0$ uma partícula livre pode reduzir seu estado de energia da forma tetragonal (G_t) para a monoclínica (G_m), isto é, verifica-se a transformação $t \rightarrow m$ com a diminuição de sua energia livre química ΔG_q . Para isso, é necessário vencer a barreira de energia de ativação (ΔG^*) e conseqüentemente a força motriz para a transformação é proporcional a ΔT .

$$\Delta G^* \approx k \cdot \Delta T = k \cdot (T_0 - T) \quad (2)$$

sendo:

ΔG^* barreira de energia de ativação;

k constante de proporcionalidade;

$\Delta T = (T_0 - T)$ intervalo de temperatura.

Como não há atuação de tensões externas à partícula, a energia livre para a transformação de fase $t \rightarrow m$ neste caso é dependente apenas

da energia livre química do sistema, então :

$$\Delta G_{t \rightarrow m} = |\Delta G_q| \quad (3)$$

b.2 - Partícula confinada

Uma partícula confinada apenas se transforma espontaneamente quando a variação da energia de deformação (ΔU_d) for menor que a variação de energia livre química (ΔG_q), ou seja, quando $T < Ms < T_0$, isto é, em uma condição de super-resfriamento.

Quando $|\Delta U_d| > |\Delta G_q|$, isto é, quando $Ms < T < T_0$, a estrutura tetragonal é a forma mais estável, como pode ser observado na figura 2.2. A retenção da estrutura tetragonal depende da magnitude da energia de deformação decorrente da constrição imposta pelo material circundante em relação às variações de forma e volume que acompanham a transformação $t \rightarrow m$. Esta afirmação é válida também para um material monofásico policristalino, pois cada grão possuindo orientação cristalográfica diferente à do grão adjacente exerce constrição em seus vizinhos. No entanto essa quantidade de energia de deformação pode ser reduzida por meio de processos distintos que acomodam uma parcela das variações de volume e forma associadas a transformação, reduzindo deste modo a constrição imposta pela matriz. Lange/25/ considerou a criação de um estado de tensões interno em uma partícula tetragonal esférica confinada em uma matriz, entre um estado inicialmente livre de tensões e após a transformação de fase $t \rightarrow m$. Assim, a variação da energia livre entre esses dois estados por unidade de volume pode ser expressa por:

$$\Delta G_{t \rightarrow m} = |\Delta G_q| + \left[U_d^m - U_d^t \right] \quad (4)$$

sendo :

ΔG_q variação de energia livre química que depende da composição e da temperatura;

ΔU_d variação da energia de deformação associada à transformação da partícula. Como a energia de deformação da fase tetragonal é nula então $U_d^t = 0$ e o termo ΔU_d é igual à energia de deformação na fase monoclinica, ou seja, $\Delta U_d = U_d^m$.

A condição para a ocorrência da transformação requer que $\Delta G_{t \rightarrow m} \leq 0$ ou de (1) :

$$|\Delta G_q| \geq \Delta U_d \quad (5)$$

Como ΔU_d é sempre positivo, a temperatura de transformação sob constrição é menor que a temperatura para a situação de uma partícula livre. A magnitude da energia de deformação depende das propriedades elásticas da matriz e da partícula que se transforma, do formato desta e da deformação decorrente da transformação. É importante ressaltar que quanto mais elevado for o valor do módulo de elasticidade da matriz maior será a energia de deformação e portanto menor a temperatura de transformação.

c. Efeito da energia de superfície : ΔU_s .

A retenção da fase tetragonal da zircônia é dependente do tamanho da partícula considerada, isto é, existe um tamanho abaixo

do qual a retenção de fase pode ser obtida em uma temperatura menor que a de transformação em equilíbrio. O efeito do tamanho está relacionado à variação de energia superficial ΔU_s do material que transforma.

A variação de energia superficial por unidade de volume de uma partícula esférica que se transforma pode ser expressa por:

$$\Delta U_s = \frac{(A_m \gamma_m - A_t \gamma_t)}{V} = \frac{6(\gamma_m - g_s \gamma_t)}{D} \quad (6)$$

sendo:

A_m e A_t áreas de superfície interfacial das fases monoclinica e tetragonal respectivamente;

γ_m e γ_t energias específicas de interface dos estados transformado e não transformado respectivamente;

$V = \pi D^3/6$, ou seja o volume transformado;

D diâmetro da partícula transformada;

$g_s = A_t / A_m$.

Para se explicar o efeito do tamanho no termo de energia superficial assume-se que $\gamma_m > g_s \gamma_t$ e que $\Delta U_d = 0$ para o caso de partículas livres. Deste modo o tamanho de partícula crítico na condição sem constrição, D_{sc} , é :

$$D_{sc} = \frac{6(\gamma_m - g_s \gamma_t)}{|\Delta G_q|} \quad (7)$$

Lange /25/ mostrou que o termo da energia superficial considera o efeito do tamanho, isto é, existe um tamanho crítico de partícula, D_c , acima do qual o balanço energético da transformação sob constrição é satisfeito, pois $\Delta G_{t \rightarrow m} \leq 0$, e se verifica a mudança de fase $t \rightarrow m$. Assim, o diâmetro crítico é dado por :

$$D \geq D_c = \frac{6.(\gamma_m - g_s \gamma_t)}{|\Delta G_q| - \Delta U_d} \quad (8)$$

Substituindo-se a equação (7) em (8) e rearranjando-se os termos tem-se que o tamanho crítico no estado constrito relaciona-se ao tamanho crítico para o estado sem constrição segundo:

$$D_c = \frac{D_{sc}}{(1 - \Delta U_d / |\Delta G_q|)} \quad (9)$$

Examinando-se a equação (9) observa-se que existe um tamanho crítico quando $|\Delta G_q| > \Delta U_d$ e que $D_c > D_{sc}$.

2.2.2 - Perda de constrição por microtrincas e maclas

Tanto microtrincas quanto maclas podem acompanhar a transformação tetragonal $\rightarrow$ monoclínica da zircônia, sendo que ambos os fenômenos aliviam parte da constrição gerada pelas variações de volume e forma, diminuindo assim a energia de deformação associada à transformação. Além disso a ocorrência de microtrincas e/ou maclas resulta em um efeito de aumento de superfície associada à transformação quando $|\Delta G_q| < \Delta U_d$.

a- Formação de microtrincas.

Assume-se que durante a transformação, uma pequena trinca se movimenta e origina uma variação no balanço energético sob dois aspectos:

1- há a liberação de uma fração da energia de deformação (f_c) em relação ao sistema não transformado, e assim a variação de energia de deformação deve considerar esse alívio como sendo $\Delta U_d \cdot f_c$;

2- há a introdução de um termo que considera a criação de novas superfícies ($A_c \gamma_c / V$), isto é, deve-se considerar também este termo além da variação da energia superficial decorrente da transformação ΔU_s .

Assim, a variação de energia livre do sistema com microtrincas é :

$$\Delta G_{t \rightarrow m} = |\Delta G_q| + \Delta U_d \cdot f_c + \left(\frac{A_c \gamma_c}{V} \right) + \Delta U_s \quad (10)$$

sendo:

$A_c \gamma_c / V$ energia por unidade de volume do material transformado associada à superfície da trinca;

A_c área de superfície da trinca;

γ_c energia de fratura por unidade de área;

V volume da partícula transformada.

Dividindo-se a área da trinca aprisionada pela área da partícula tem-se ($A_c / A_m = g_c$) e utilizando-se a relação $V = \pi D^3 / 6$, a equação (10) torna-se :

$$\Delta G_{t \rightarrow m} = |\Delta G_q| + \Delta U_d \cdot f_c + \frac{6 \gamma_c g_c}{D} + \frac{6(\gamma_m - \gamma_t g_s)}{D} \quad (11)$$

sendo:

f_c e g_c os valores numéricos dependentes do tamanho da trinca aprisionada.

A equação (11) mostra que o tamanho da partícula transformada é

agora considerada em dois termos, isto é, um associado à energia devido à trinca e outro devido à energia de superfície da partícula. Como a transformação ocorre apenas quando $\Delta G_{t \rightarrow m} < 0$, define-se um tamanho crítico para a transformação e criação de microtrincas rearranjando-se a equação (11) como :

$$D \geq D_c^c = \frac{6 \cdot [\gamma_c g_c + \gamma_m - \gamma_t g_s]}{|\Delta G_q| - \Delta U_d \cdot f_c} \quad (12)$$

mostrando que o efeito do tamanho da partícula para transformação e formação de microtrincas é verificado quando $|\Delta G_q| > \Delta U_d \cdot f_c$.

b- Formação de maclas.

Assume-se que durante a transformação ocorre apenas a formação de maclas originando uma variação no balanço energético de uma maneira similar às considerações feitas anteriormente.

1- a macla libera uma fração da energia de deformação (f_T) em relação ao sistema não transformado, assim a variação de energia de deformação deve considerar esse alívio como sendo $\Delta U_d \cdot f_T$;

2- a macla também introduz um termo que considera a criação de novas superfícies como sendo igual a $A_T \gamma_T / V$, isto é, deve-se considerar também este termo além da variação da energia superficial decorrente da transformação ΔU_s .

Assim, a variação de energia livre do sistema com maclas é :

$$\Delta G_{t \rightarrow m} = |\Delta G_q| + \Delta U_d \cdot f_T + \frac{6(\gamma_T g_T)}{D} + \Delta U_s \quad (13)$$

sendo:

$6\gamma_T g_T / D$ termo de energia de superfície da macla por unidade de volume do material transformado;

A_T área total dos contornos de macla;

γ_T energia de contorno de macla por unidade de área;

$g_T = A_T / A_m$ ou $A_T / \pi D^2$;

$f_T < 1$ e $g_T > 0$.

Similarmente ao processo de formação de microtrincas determina-se um tamanho crítico de partícula, sendo que acima deste valor a transformação é acompanhada de maclação e é expressa por:

$$D \geq D_c^T = \frac{6 [\gamma_T g_T + \gamma_m - \gamma_s g_t]}{|\Delta G_q| - \Delta U_d \cdot f_T} \quad (14)$$

Novamente este efeito de tamanho existe apenas para a condição em que $|\Delta G_q| > \Delta U_d \cdot f_T$.

c- Formação simultânea de microtrincas e maclas.

Usando-se a mesma aproximação pode-se demonstrar que existe um tamanho crítico de partícula acima do qual ocorre a transformação tanto com a formação de microtrincas quanto a de maclas, assim:

$$D \geq D_c^{cT} = \frac{6 [\gamma_c g_c + \gamma_T g_T + \gamma_m - \gamma_t g_s]}{|\Delta G_q| - \Delta U_d \cdot f_c \cdot f_T} \quad (15)$$

e portanto a condição na qual se observa o efeito do tamanho é dado por $|\Delta G_q| > \Delta U_d \cdot f_c \cdot f_T$.

2.3 - Diagrama de fases

Para uma dada transformação a energia de deformação depende das propriedades elásticas da matriz e das tensões residuais pré-existentes no material não transformado. A maior energia de deformação é obtida pela maximização das deformações de mesmo sinal decorrentes da transformação, pois deformações residuais de sinais opostos obviamente causam a diminuição dessa energia. Por outro lado, a temperatura de transformação de um material sob constrição torna-se menor pelo decréscimo do termo $|\Delta G_q|$, ou seja, pela incorporação de óxidos estabilizadores.

Além desses fatores comentados anteriormente, a termodinâmica da transformação de fase sob constrição depende do volume de material transformado, devido às variações superficiais associadas à transformação, ou seja, formação de microtrincas, formação de maclas e formação conjunta de microtrincas e maclas. As equações (12), (14) e (15) podem ser rearranjadas para expressar o tamanho crítico de partícula normalizado em função do diâmetro de partícula sem constrição para cada um desses fenômenos:

1- microtrincas:

$$\frac{D_c^c}{D_{sc}} = \frac{1 + [\gamma_c g_c / (\gamma_m - \gamma_t g_s)]}{1 - [\Delta U_d \cdot f_c / |\Delta G_q|]} \quad (16)$$

2- maclas:

$$\frac{D_c^T}{D_{sc}} = \frac{1 + [\gamma_T g_T / (\gamma_m - \gamma_t g_s)]}{1 - [\Delta U_d \cdot f_T / |\Delta G_q|]} \quad (17)$$

3- microtrincas e maclas:

$$\frac{D_c^{cT}}{D_{sc}} = \frac{1 + [(\gamma_c g_c + \gamma_T g_T) / (\gamma_m - \gamma_t g_s)]}{1 - [\Delta U_d \cdot f_c \cdot f_T / |\Delta G_q|]} \quad (18)$$

Lange /25/ empregou resultados de Ito e colaboradores para o cálculo da energia de deformação associada ao campo de tensões residuais de uma partícula esférica contendo uma microtrinca interna aprisionada determinando que a mesma libera aproximadamente 10% da energia de deformação e então $f_c = 0,9$. Lange também utilizou os resultados de Porter, que calculou que o processo de maclação libera cerca de 33% da energia de deformação e portanto $f_T = 0,67$.

Com respeito aos termos da energia de superfície, assume-se que a energia superficial de uma trinca é maior que a energia superficial de uma macla e também é maior que a diferença entre as energias interfaciais dos estados transformado e não transformado, ou seja :

$$\gamma_c g_c > \gamma_T g_T \cong (\gamma_m - \gamma_t g_s) \quad (19)$$

Assim Lange assumiu que:

$$\frac{\gamma_c g_c}{(\gamma_m - \gamma_t g_s)} = 10 \quad \text{e} \quad \frac{\gamma_T g_T}{(\gamma_m - \gamma_t g_s)} = 1$$

Substituindo-se essas relações nas equações (9) e (16) a (18), o tamanho normalizado de partícula em função de $\Delta U_d / |\Delta G_q|$ resulta no gráfico da figura 2.8. Observa-se que existem certas condições para tamanho de partícula em que se verifica a retenção da fase tetragonal,

além de indicar o tipo de fenômeno de alívio da energia de deformação. Como ΔU_d depende menos da temperatura e da composição do que $|\Delta G_q|$ o eixo das abscissas pode representar a temperatura ou composição crescente de estabilizante.

Nota-se primeiramente que o tamanho crítico normalizado para cada fenômeno tende ao infinito à temperatura na qual $|\Delta G_q|$ se iguala a energia de deformação aliviada, além disso a taxa com que o tamanho crítico diminui com a temperatura é controlado pelo numerador de cada função.

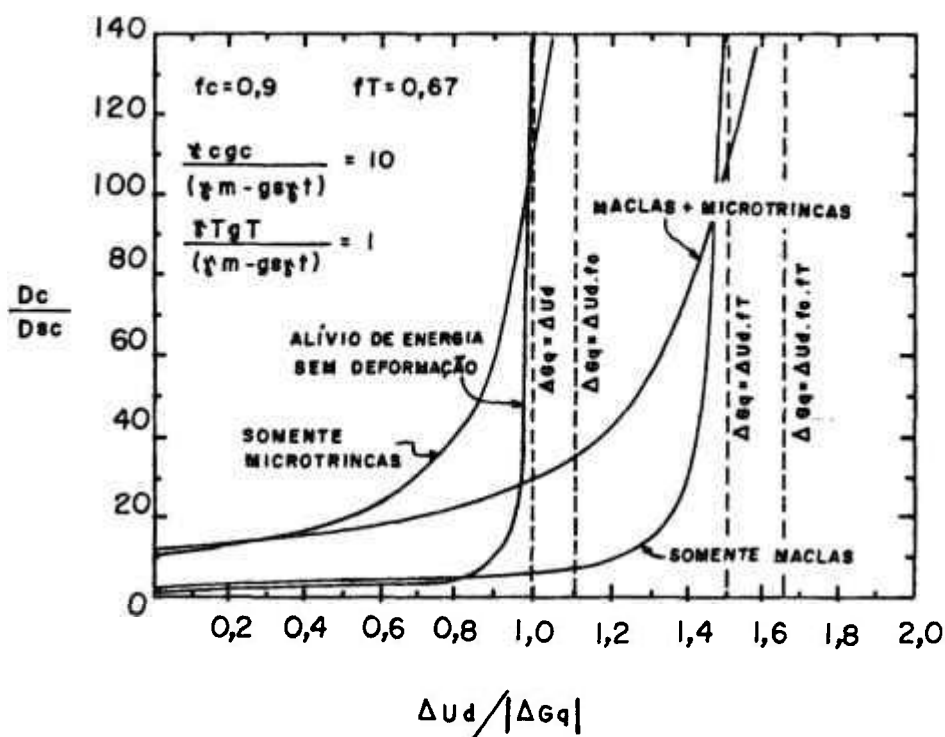


Figura 2.6 - Gráfico representando as condições em que $\Delta G_{t \rightarrow m} = 0$ considerando os vários termos de energia superficial /25/.

Como cada uma das funções ilustradas na figura 2.6 define as condições nas quais $\Delta G_{t \rightarrow m} = 0$, estas funções podem ser usadas para descrever os contornos de fase e portanto para construir um diagrama de fases. Esse diagrama indica o fenômeno superficial que acompanha ou não

a transformação, sendo o tamanho crítico normalizado de partícula colocado em função de $\Delta U_d/|\Delta G_q|$ (ou T) como mostrado na figura 2.7.

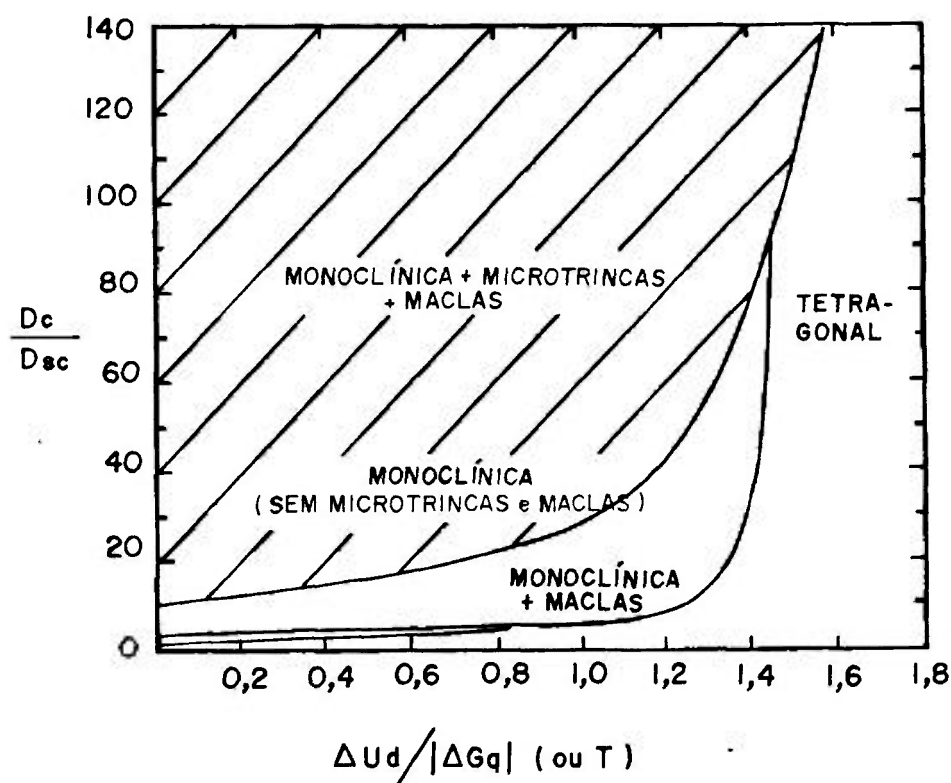


Figura 2.7 - Regiões de fases indicando as condições de transformação $t \rightarrow m$ da zircônia associados aos fenômenos superficiais como uma função do tamanho normalizado de partícula em função da temperatura ou composição /25/.

Da figura 2.7 ficam evidentes quatro campos distintos:

- 1- tetragonal;
- 2- monoclinico;
- 3- monoclinico + maclas;
- 4- monoclinico + microtrincas + maclas.

Diferentemente dos diagramas de fase convencionais, este considera o termo de tamanho de partícula em relação aos termos de variação de energia superficial. Desse diagrama obtém-se as condições nas quais é

possível reter a fase tetragonal, ou seja, a combinação de tamanho de grão e composição a uma temperatura definida, ou inversamente a combinação de tamanho de grão e temperatura para uma composição fixa. Em outras palavras, quando a temperatura decresce é necessário um tamanho de grão pequeno para reter a fase tetragonal, ou para temperatura constante tem-se um aumento de tamanho de grão com a elevação do teor de óxido estabilizante.

Os outros campos presentes no diagrama de fases da figura 2.7 definem as condições de tamanho de grão e composição para se verificar um ou mais fenômenos superficiais de alívio da energia de deformação que ocorrem quando da transformação $t \rightarrow m$ da zircônia. Finalmente pode-se observar que existe uma razão termodinâmica para se explicar o efeito do tamanho crítico de grão para retenção da fase tetragonal sob constrição.

2.4 - Aumento da tenacidade.

Até este ponto foi mostrado que a retenção da fase tetragonal é devida à quantidade de estabilizante adicionada, às constantes elásticas e ao tamanho de partícula ou grão. Estes fatores conjuntamente atuam para a manutenção da estrutura tetragonal a temperatura de uso de um corpo de TZP. Porém, esse corpo deve ser susceptível à transformação em condições de uso no caso de uma trinca iniciar sua propagação e assim a transformação de fase pode ser utilizada para diminuir a velocidade de propagação da trinca e conseqüentemente elevar a tenacidade do corpo.

De acordo com Evans /19/ três mecanismos principais de aumento de tenacidade são verificados em materiais cerâmicos à base de zircônia de alto desempenho:

- 1- transformação de fase;
- 2- formação de microtrincas;
- 3- deflexão de trincas.

O mecanismo de aumento de tenacidade por transformação de fase é o mais importante para o TZP e apenas este fenômeno é discutido a seguir. Aplicando-se separadamente as aproximações de Griffith e de Irwin obtém-se as mesmas conclusões quanto à definição de uma expressão para determinação do fator de intensidade de tensão crítica K_{Ic} de materiais frágeis /34/. Analisando-se apenas a aproximação de Irwin tem-se que o trabalho para movimentação de uma trinca por um comprimento igual a Δc pode ser dividido em dois termos distintos. O primeiro deles envolve apenas o trabalho necessário W_1 para ocorrer a transformação de fase, já o segundo termo, W_2 , considera o trabalho realizado para o movimento da trinca.

O trabalho necessário para a transformação ocorrer por unidade de volume do material transformado é :

$$W = |\Delta G_q| + \Delta U_d \cdot f + \Delta U_s \quad (20)$$

sendo f a combinação de f_c e f_T definidos anteriormente.

Considera-se uma trinca como ilustrada na figura 2.8:

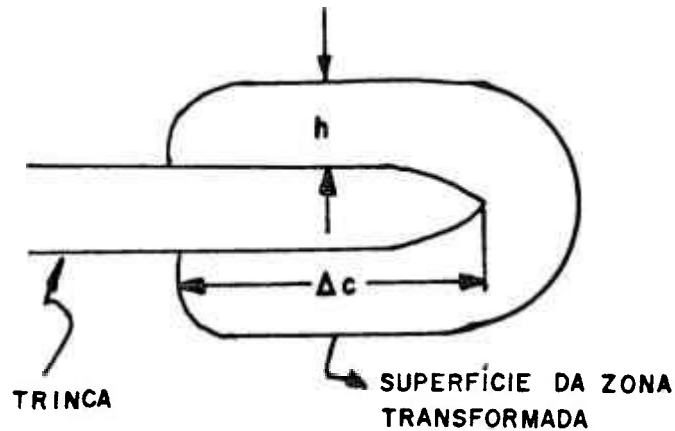


Figura 2.8 - Esquema de uma trinca e da região transformada ao redor da ponta da mesma /29/.

O volume (V) envolvido para o movimento dessa trinca é igual a :

$$V = 2 \cdot h \cdot \Delta c \cdot \Delta V_t \quad (21)$$

sendo:

h tamanho da zona transformada associada à trinca;

Δc distância percorrida pela trinca;

ΔV_t fração volumétrica de zircônia transformável induzida por tensão.

Assim o termo W_1 para o cálculo do trabalho total é :

$$W_1 = 2h\Delta V_t \Delta c \cdot W = 2h\Delta V_t (|\Delta G_q| + \Delta U_d \cdot f + \Delta U_s) \Delta c \quad (22)$$

O termo W_2 relaciona a taxa de alívio da energia de deformação crítica G_0 para o material sem transformação e é descrita como :

$$W_2 = G_0 \Delta c \quad (23)$$

Portanto a soma dos termos W_1 e W_2 fornece o trabalho total W_t como :

$$W_t = W_1 + W_2 = 2h\Delta V_t (|\Delta G_q| + \Delta U_d \cdot f + \Delta U_s) \Delta c + G_0 \Delta c \quad (24)$$

Por outro lado, como $W_t = G_c \Delta c$ onde G_c é a taxa de alívio da energia de deformação do material transformado, tem-se:

$$G_c = \frac{2h\Delta V_t (|\Delta G_q| + \Delta U_d \cdot f + \Delta U_s) \Delta c + G_0 \Delta c}{\Delta c} \quad (25)$$

Da definição do fator de intensidade de tensão crítica K_{Ic} /34/ tem-se:

$$K_{Ic} = \left(\frac{E \cdot G_c}{(1 - \nu^2)} \right)^{1/2} \quad (26)$$

sendo

E módulo de elasticidade do material;

G_c taxa de alívio da energia de deformação do material transformado;

ν coeficiente de Poisson.

Assim de (25) e (26) tem-se:

$$K_{Ic} = \left[K_0^2 + \frac{2h\Delta V_t E (|\Delta G_q| + \Delta U_d \cdot f + \Delta U_s)}{(1 - \nu^2)} \right]^{1/2} \quad (27)$$

Da análise da equação (27) obtida por ambas aproximações determina-se que a transformação induzida por tensão pode ser maximizada para um material policristalino monofásico quando os seguintes fatores ocorrem:

a) a fração volumétrica da fase tetragonal transformável (ΔV_t) for máxima, pois nem todos os grãos tetragonais do material são susceptíveis à transformação induzida por tensão, visto que grãos muito pequenos e grãos com elevada concentração de ítria não transformam mesmo na ausência de constrição.

b) A quantidade de óxido estabilizante é um parâmetro importante na variação do K_{Ic} , pois quantidades crescentes de ítria, céria e de outros óxidos estabilizadores tornam a zircônia menos susceptível à transformação além de diminuir a sua energia livre química. Analisando-se a equação (27) observa-se que diminuindo-se o valor da energia livre química verifica-se um decréscimo nos valores de K_{Ic} . O termo ($|\Delta G_q| + \Delta U_d.f + \Delta U_s$) controla a dependência da tenacidade com a temperatura e a composição química, porque a variação de energia livre química é o fator mais significativo em relação à temperatura e à porcentagem de óxido estabilizante. Deste modo na transformação $t \rightarrow m$ o termo da energia livre química aumenta com o decréscimo da temperatura e com baixas porcentagens de estabilizante assim o K_{Ic} é maior para temperaturas menores ou para baixas quantidades de estabilizante.

É necessário ainda comentar que a presença de háfnia aumenta a força motriz da reação $t \rightarrow m$ da zircônia, ou seja verifica-se um aumento do ΔG_q e conseqüentemente há uma elevação da temperatura M_s em relação à zircônia pura. O háfnio ocorre naturalmente nos minerais de zircônio em concentrações de aproximadamente 2, % /35/. A háfnia possui propriedades semelhantes às da zircônia, porém é o único composto solúvel conhecido que eleva a temperatura M_s da zircônia /36,37/. Analisando-se a equação (27) observa-se que se a concentração de háfnia aumentar ao mesmo tempo que se mantiver a estrutura tetragonal,

haverá uma elevação no $|\Delta G_q|$ e assim também no valor do K_{Ic} .

c) assumindo-se que apenas os grãos próximos às superfícies livres da trinca contribuem para o aumento da tenacidade durante a fratura, o tamanho da zona transformada h tem dimensões comparáveis às dos grãos ($h \approx \bar{\tau}g$), e assim o K_{Ic} cresce com o aumento do tamanho de grão, visto estes se transformarem mais facilmente.

d) a densidade do material atingida após a sinterização está diretamente relacionada à constrição imposta pelos grãos adjacentes e conseqüentemente à retenção da fase tetragonal na temperatura de uso /38/. Para o caso de um material de baixa densidade, a constrição é aliviada pela presença da porosidade, que também diminui o módulo de elasticidade (E) /39/ e introduz novas superfícies no sistema. O efeito global desses fatores é o de diminuir a energia de deformação relacionada à transformação permitindo que grãos maiores se transformem durante o resfriamento e decrescendo deste modo o K_{Ic} . Fenômenos de alívio de energia de deformação durante a fratura diminuem o valor de f e assim aumentam a temperatura na qual desaparece a contribuição da tenacidade induzida por tensão.

3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1- Materiais empregados

Neste estudo foram utilizados pós atomizados de zircônia com composições nominais de 2 e 3 % mol de ítria denominados Z2Y e Z3Y respectivamente, contendo cerca de 1 % peso de aglomerante orgânico, provenientes da Toyo Soda Manufacturing Company, Japão.

3.2 - Caracterização química

Análise espectrográfica semiquantitativa, empregando espectrógrafo de emissão, foi utilizada para a determinação da quantidade de impurezas presentes nesses pós e a porcentagem de terras raras foi feita por análise por ativação instrumental com nêutrons.

3.3- Caracterização física

A caracterização física dos pós de zircônia compreendeu a determinação da área de superfície específica, da massa específica real,

da porcentagem de fase tetragonal, do tamanho médio de grânulo e de partícula dos pós.

A determinação da área de superfície específica foi realizada pelo método de adsorção gasosa - BET, em medidor de superfície específica CG - 200, sendo os resultados a média de três ensaios. A massa específica real dos pós foi determinada por picnometria de hélio em Multivolume Pycnometer 1305-Micromeritics, sendo o resultado a média de dez determinações para cada pó utilizado.

A porcentagem de fase tetragonal presente nos pós foi avaliada por difração de raios X utilizando-se difratômetro Rigaku Denki - Model SG8. Analisou-se a raia (111) da estrutura tetragonal e as raias (11 $\bar{1}$) e (111) da estrutura monoclinica, que com a radiação característica do cobre ($\text{CuK}\alpha = 1,5418\text{\AA}$) correspondem aos ângulos (2 θ) de 30,17° para a raia (111) da fase tetragonal e os ângulos 28,17° e 31,48° para as raias (11 $\bar{1}$) e (111) da estrutura monoclinica respectivamente /40/. O cálculo da porcentagem de fase tetragonal (%T) das amostras na forma de pó é feito aplicando-se a equação abaixo que relaciona a intensidade relativa das raias difratadas /41/:

$$\%T = \frac{I_{t(111)}}{I_{t(111)} + I_{m(11\bar{1})} + I_{m(111)}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

sendo :

$I_{t(111)}$ a intensidade da raia (111) da estrutura tetragonal;

$I_{m(11\bar{1})}$ a intensidade da raia (11 $\bar{1}$) da estrutura monoclinica;

$I_{m(111)}$ a intensidade da raia (111) da estrutura monoclinica.

Para cada amostra foi feito um difratograma variando de 20° até 80° no ângulo 2θ e outras três difratogramas apenas na região compreendida entre os ângulos de 25° a 32° . Os resultados obtidos correspondem geralmente a uma média de 4 ensaios, sendo que para cada determinação o porta-amostra foi rotacionado cerca de 30° em relação à medida anterior.

Foram preparadas amostras dos dois materiais para observação em microscópio eletrônico de varredura para se avaliar a homogeneidade de tamanho e determinar o tamanho médio dos grânulos. O tamanho médio foi determinado por meio da medição, com uma escala graduada, de cerca de 30 grânulos nas micrografias obtidas.

A determinação do tamanho médio de partícula dos pós atomizados foi feita utilizando micrografias obtidas em microscópio eletrônico de transmissão - Jeol 200C. Primeiramente os grânulos dos pós atomizados foram desagregados em almofariz de ágata, passados por peneira de granulometria 400 mesh, e em seguida obteve-se uma suspensão deste material em acetona deixando-se por 15 minutos em ultrassom para completa dispersão. Posteriormente gotejou-se a suspensão obtida em telas de cobre recobertas previamente com parlódio e carbono e em seguida foi feito o recobrimento com uma camada de carbono /42/. O tamanho médio de partícula e a distribuição de tamanhos foram determinadas em um analisador granulométrico TGZ-3 / Carl Zeiss, variando-se o tamanho da marca de medição até esta coincidir com a superfície da imagem da partícula. Como em geral a forma da partícula a ser medida não é circular, faz-se com que a área da partícula que se situa fora da marca de medição seja equivalente à área da marca de medição localizada fora das bordas da partícula.

O tamanho médio de partícula é determinado segundo a equação /43/:

$$\bar{T}_p = \frac{\sqrt{4A_1/\pi} + \sqrt{4A_2/\pi} + \dots + \sqrt{4A_n/\pi}}{n} \quad (3.2)$$

sendo :

$\bar{T}_p$ o tamanho médio de partícula do pó;

A a área da partícula medida;

n o número de partículas analisadas.

O número de partículas medidas esteve compreendido no intervalo entre 300 e 400 partículas, sendo que são apresentados a média e o desvio padrão para cada amostra considerada. Como o intervalo de tamanho de partícula observado foi estreito , as condições de amplitude de passo foram mantidas constantes para os dois pós na determinação da curva de distribuição de partículas em função de sua frequência. A construção do histograma de distribuição de tamanho de partícula foi feito empregando-se o programa de ajuste SAS e SAS-GRAPH (Statistical Analysis System).

3.4 - Prensagem e Sinterização

Os pós foram prensados uniaxialmente na forma de pastilhas cilíndricas a 200 MPa em prensa hidráulica manual Farex PF 25, utilizando matriz de aço duro com camisa flutuante de diâmetro interno de 12 mm . Como meio lubrificante utilizou-se estearato de zinco, que

foi aplicado cuidadosamente na matriz e nos punções a cada prensagem efetuada. Após essa etapa procedeu-se a um desbaste a seco de todas as amostras compactadas em lixa de carbeto de silício de granulometria 600 mesh, para remoção de impurezas ou contaminações aderidas durante o processo de prensagem. A densidade geométrica dos compactados a verde foi determinada utilizando-se uma balança analítica Mettler H315 com precisão de até 0,0001 g e de um paquímetro TESA com precisão de até 0,01 mm.

As sinterizações foram realizadas ao ar em forno tubular de resistência de platina Marshall Model-1532, nas condições de 1400 e 1450°C por 1 hora e a 1500 °C por 1, 3 e 5 horas. As amostras foram dispostas sobre uma base de alumina recoberta com pó de zircônia e um termopar de Pt-Pt/Rh18% foi colocado em contato com esse conjunto, a fim de se acompanhar a variação de temperatura mediante a utilização de um registrador gráfico - ECB Modelo RB201. A razão de aquecimento de 5°C/min manteve-se constante para todas as sinterizações feitas, sendo que a taxa de resfriamento foi idêntica e também permaneceu inalterada para todos os tratamentos térmicos realizados.

3.5 - Determinação da densidade hidrostática

A densidade dos corpos de prova sinterizados foi medida pelo método do empuxo utilizando água deionizada à temperatura constante de 21°C como meio líquido. Para a determinação da densidade relativa dos corpos de prova obtidos nas várias condições de sinterização empregou-se a densidade teórica do TZP com 2 mol% de ítria como sendo $\rho_t = 6,107$

g/cm³ e com 3 mol% de ítria como sendo $\rho_t = 6,083 \text{ g/cm}^3$, visto esses valores corresponderem a materiais contendo 100% de fase tetragonal /44/. Determinou-se também a retração linear de algumas amostras sinterizadas sob as diferentes condições empregadas neste estudo.

3.6 - Porcentagem de fase tetragonal

O procedimento para determinação da porcentagem de fase tetragonal nas amostras sinterizadas foi o mesmo adotado para os materiais na forma de pó, descrito no item 3.3. A porcentagem de fase tetragonal foi medida nas duas superfícies de cada amostra após a sinterização. A superfície inferior de cada pastilha foi a que esteve em contato com a base de apoio durante a sinterização. A determinação de fase tetragonal foi feita para todas as etapas da preparação ceramográfica consistindo de corte em disco diamantado, desbaste em carbetto de silício e polimento em pastas de diamante.

Para as amostras com 2 mol% de ítria que apresentaram baixa porcentagem de fase tetragonal em uma das faces, determinou-se a espessura dessa camada superficial transformada. Primeiramente mediu-se a altura da amostra utilizando um micrômetro Tesa com precisão de 0,002 mm, sendo o resultado a média de vinte medições. Em seguida a retirada da camada transformada foi feita através de polimento cuidadoso com pasta diamantada de 15 μm por dez minutos usando álcool e glicerina 1:1 como meio lubrificante. Esse procedimento foi repetido até a porcentagem de fase tetragonal atingir 100% e podendo-se assim obter a espessura da camada superficial transformada. O mesmo método foi empregado para uma

amostra com 3 mol% de ítria para averiguação da quantidade de fase tetragonal transformada na etapa de polimento, visto essa amostra apresentar 100% de fase tetragonal após a sinterização.

3.7 - Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão

Microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para determinação do tamanho médio de grão e fator de forma bem como da homogeneidade estrutural e da porosidade das amostras de Y-TZP. Microscopia eletrônica de transmissão foi empregada para verificar a homogeneidade estrutural e observar a instabilidade estrutural da zircônia sob feixe eletrônico.

As amostras sinterizadas foram seccionadas e embutidas em resina acrílica Acryfix - Struers, desbastadas em carbetto de silício de granulometria 600 mesh e polidas em politriz automática Struers DP-09, com pastas de diamante de 15, 9, 6 e 1 μm em meio lubrificante composto de álcool etílico e glicerina na proporção de 1:1. Após o polimento e a extração do embutimento efetuou-se um ataque térmico para revelar os contornos de grão a 1300, 1350 e 1400°C por 30 minutos para as amostras sinterizadas a 1400, 1450 e 1500°C respectivamente. Recobrimento com uma camada de aproximadamente 15 nm de ouro em *sputtering* Balzers Union SCD 040 foi feito para posterior observação em microscópio eletrônico de varredura. As micrografias obtidas foram empregadas para a determinação do tamanho médio de grão e distribuição de tamanho de grão em um analisador granulométrico MiniMop - Kontron Bildanalysis, dotado de unidade de cálculo e de impressão.

Cada grão é percorrido ao longo do contorno com um cursor apropriado, obtendo-se deste modo as medidas de diâmetro equivalente e de fator de forma. O número de grãos medidos variou de 300 e 1500 dependendo do número de micrografias disponíveis, sendo que o intervalo de passo esteve em escala linear, porém não se manteve constante para todas as amostras analisadas.

A análise estatística de tamanho médio de grão e de fator de forma são feitos automaticamente pela unidade de cálculo do aparelho. O cálculo do tamanho médio de grão é feito aplicando-se a equação 3.3 /45/ similar à utilizada para a determinação do tamanho médio de partícula de pó pela equação 3.2:

$$\bar{t}_g = \frac{\sqrt{4A_1/\pi} + \sqrt{4A_2/\pi} + \dots + \sqrt{4A_n/\pi}}{n} \quad (3.3)$$

sendo:

$\bar{t}_g$ o diâmetro médio de n grãos,

A_n a área do grão analisado,

n o número de grãos medidos.

Para o cálculo do fator de forma emprega-se a equação /45/:

$$F = \frac{4\pi A_i}{P_i^2} \quad (3.4)$$

sendo :

F o fator de forma, $0 \leq F \leq 1$,

A_i a área do grão medido,

P_i o perímetro do grão medido.

Para cada amostra foi feito histograma de distribuição de tamanhos de grão em função da frequência empregando-se o programa de ajuste SAS e SAS-GRAPH.

Amostras para microscopia eletrônica de transmissão foram preparadas na forma de discos de 3 mm de diâmetro e 1 mm de espessura utilizando disco diamantado, desbastados e polidos até espessura de 80 μm e afinados posteriormente em canhão iônico. Após a preparação as amostras sofreram tratamento térmico a 1400°C por 10 minutos para que a fase monoclinica transformada na preparação da amostra retorne à forma original, isto é, para a estrutura tetragonal.

Microscopia eletrônica de transmissão das amostras de Y-TZP sinterizadas foi utilizada principalmente para verificação da ocorrência de fase cúbica, além de observação da instabilidade estrutural sob feixe eletrônico.

3.8 - Determinação da tenacidade pelo método de impressão Vickers.

O fator de intensidade de tensão crítica (K_{IC}) das várias amostras de Y-TZP foi determinado à temperatura ambiente usando o método de impressão Vickers. É bem conhecido na literatura as vantagens deste método como as pequenas dimensões e fácil preparação das amostras, e a relativa facilidade de medição do comprimento das trincas produzidas no ensaio /46/. A pequena precisão das medições dos comprimento das trincas e a grande variedade de modelos matemáticos de fratura idealizados são as principais desvantagens deste método e levam a discrepâncias entre os valores de K_{IC} calculados pelos vários modelos de impressão Vickers e os

outros métodos de medição de tenacidade.

As amostras para o ensaio de impressão Vickers foram seccionadas com disco de diamante, embutidas em resina de dialilftalato com fibra de vidro, desbastadas em carbetto de silício de granulometria 600 mesh e polida até pasta de diamante 1 μm de modo a fornecer uma superfície plana e praticamente isenta de riscos, o que minimiza as tensões superficiais pré-existentes originadas nas etapas de corte e desbaste /47/. O tipo de resina utilizada fornece alta resistência mecânica ao embutimento evitando a deformação deste durante a realização do ensaio.

Após o polimento as amostras foram ensaiadas em máquina de dureza Vickers - Süsslen / Wolpert Testor HT1a, na qual um prisma de base quadrada (68°) é aplicado perpendicularmente à superfície de ensaio com carga constante de 153,3 N. Foram feitas cerca de 10 impressões Vickers em cada amostra observando-se o adequado distanciamento sugerido entre os centros das impressões adjacentes de aproximadamente quatro comprimentos de trinca geradas, bem como o distanciamento em relação à borda da amostra /46/.

O tempo de aplicação de carga de 15 segundos foi mantido constante para todas as amostras, a fim de se evitar a degeneração das fissuras radiais e geração de trincas nas arestas da impressão que podem ocorrer em tempos longos de ensaio. A medição do comprimento das trincas foi realizado, na maioria das vezes, em um período de tempo menor que 30 minutos após a realização do ensaio, para se evitar o pós crescimento das trincas que pode ocorrer depois do ensaio /48/. A ocorrência de pós-crescimento não foi verificada em nenhuma amostra de Y-TZP obtida pelos processamentos descritos, mesmo após medições depois de longos períodos de tempo.

A medição das diagonais das impressões, bem como do comprimento das trincas produzidas no ensaio foi feita por microscopia óptica usando microscópio óptico Leitz Orthoplan, ocular micrométrica e escala de referência. Empregou-se microscopia óptica para essas medições devido à maior dificuldade de preparação das amostras e ao tempo envolvido na obtenção de micrografias eletrônicas de varredura, além do fato de a diferença entre medições por microscopia óptica e microscopia eletrônica ser de aproximadamente 4% /46/. Empregou-se microscopia eletrônica de varredura para observação do comportamento das trincas produzidas no ensaio de impressão Vickers.

O comprimento das diagonais das impressões e a carga aplicada fornecem a dureza Vickers do material segundo a equação abaixo /49/:

$$H_v = \frac{1,8544.P}{a^2} \quad (3.5)$$

sendo:

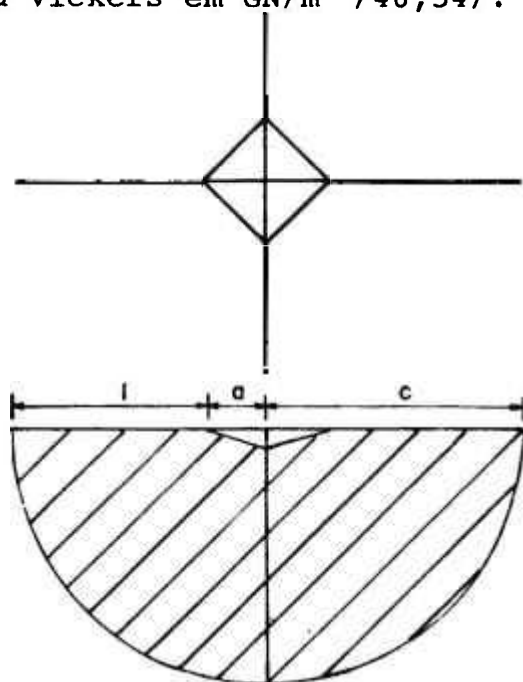
H_v dureza Vickers em GN/m^2 ;

P carga aplicada em N;

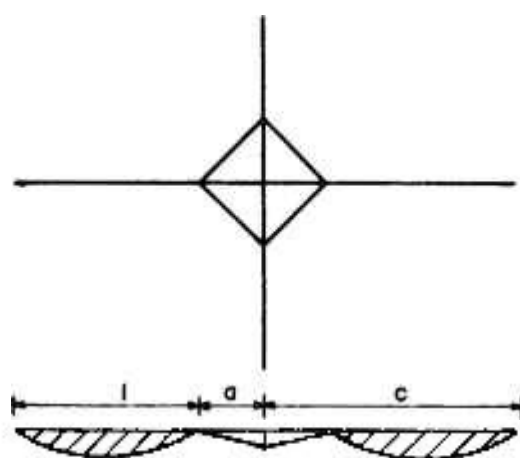
a comprimento da diagonal da impressão Vickers em m.

Várias revisões e artigos encontrados na literatura /50,51,52,53/ tratam dos métodos de determinação do K_{Ic} por impressão Vickers. Dezenove equações distintas que consideram diferentes mecanismos nos dois sistemas idealizados de fratura foram empregados nos cálculos. Ponton e Rawlings /46,54/ normalizaram essas equações e empregaram nomenclatura idêntica às mesmas a fim de tornar comparáveis os resultados obtidos.

O primeiro grupo de modelos considera que as trincas formadas no ensaio de impressão Vickers são do tipo radial-mediana compreendendo as equações 3.6 a 3.20 , já no segundo grupo assume-se que trincas do tipo Palmqvist são formadas e as equações 3.21 a 3.24 são usadas para o cálculo do K_{Ic} considerando a formação desse tipo de trinca. A verificação do tipo de trinca que ocorre no Y-TZP após o ensaio de impressão Vickers é feita pelo polimento da amostra ensaiada em pasta de diamante de granulometria 1 μm por cerca de 10 minutos e posterior observação em microscópio óptico ou eletrônico de varredura. A figura 3.1 ilustra esses dois tipos de trincas e como foram consideradas as medições de $\underline{a}$, ou seja a semi-diagonal da impressão Vickers, $\underline{l}$ o comprimento da trinca e $\underline{c}$ a soma de $\underline{l}$ e $\underline{a}$. Em todos os modelos P é a carga aplicada em MN, E é o módulo de elasticidade em GN/m^2 , H_v é a dureza Vickers em $GN/m^2 /46,54/$.



(a) Radial - mediana



(b) Palmqvist

Figura 3.1 - Esquema de trincas tipo radial-mediana (a) e trincas tipo Palmqvist (b) mostrando as dimensões $\underline{c}$, $\underline{a}$ e $\underline{l}$ para o cálculo do K_{Ic} .

3.8.1- Modelos baseados em trincas tipo radial / mediana.

a) Equação de Lawn e Swain - 1974 /46,54,55/- Modelo LS.

$$K_{Ic} = 0,0101. \left(\frac{P}{a \cdot c^{1/2}} \right) \quad (3.6)$$

b) Equação de Lawn e Fuller - 1975 /46,54,56/ - Modelo LF.

$$K_{Ic} = 0,0515. \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad (3.7)$$

c) Equação de Evans e Wilshaw - 1976 /46,54,57/ - Modelo EW.

$$K_{Ic} = 0,079. \left(\frac{P}{a^{3/2}} \right) \cdot \log(4,5 \cdot \frac{a}{c}) \quad (3.8)$$

válida para $0,6 \leq c/a < 4,5$.

d) Equacao de Evans e Charles - 1976 /46,54,58/ - Modelo EC.

$$K_{Ic} = 0,0824. \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad (3.9)$$

e) Equação de Evans e Davis - 1979 /46,54,59/ - Modelo ED.

$$K_{Ic} = 0,4636. \left(\frac{P}{a^{3/2}} \right) \cdot \left(\frac{E}{H_v} \right)^{2/5} \cdot 10^F \quad (3.10)$$

sendo : $F = - 1,59 - 0,34B - 2,02B + 11,23B - 24,97B + 16,32B$
e $B = \log (c/a)$

f) Equação de Blendell - 1979 /46,54/ - Modelo B.

$$K_{Ic} = 0,0303. \left(\frac{H_v}{a^{1/2}} \right) \cdot \left(\frac{E}{H_v} \right)^{2/5} \cdot \log \left(8,4 \cdot \frac{a}{c} \right) \quad (3.11)$$

g) Equação de Lawn, Evans e Marshall - 1980 /46,54,60/ - Modelo LEM.

$$K_{Ic} = 0,0139 \cdot \left(\frac{E}{H_v} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{P}{C^{3/2}} \right) \quad (3.12)$$

h) Equação de Antis, Chantikul, Lawn e Marshall - 1981 /46,54,61/ - Modelo ACLM.

$$K_{Ic} = 0,0154 \cdot \left(\frac{E}{H_v} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{P}{C^{3/2}} \right) \quad (3.13)$$

i) Equação de Niihara, Morena e Hasselman - 1982 /46,54,62/ - Modelo NMH1.

$$K_{Ic} = 0,033 \cdot \left(\frac{E}{H_v} \right)^{2/5} \cdot \left(\frac{P}{C^{3/2}} \right) \quad (3.14)$$

para $c/a > \approx 2,5$.

j) Equação de Lankford - 1982 /46,54,63/ - Modelo JL.

$$K_{Ic} = 0,0363 \cdot \left(\frac{E}{H_v} \right)^{2/5} \cdot \left(\frac{P}{a^{1,5}} \right) \cdot \left(\frac{a}{C} \right)^{1,56} \quad (3.15)$$

k) Equações de Miranzo e Moya - 1984 /46,54,64/.
Modelo MM1.

$$K_{Ic} = 0,0232 \cdot \left\{ f \left(\frac{E}{H_v} \right) \right\} \cdot \left(\frac{P}{a \cdot C^{1/2}} \right) \quad (3.16)$$

para $c/a \approx 2,8$

Modelo MM2

$$K_{Ic} = 0,0417 \cdot \left\{ f \cdot \left(\frac{E}{H_v} \right) \right\} \cdot \left(\frac{P}{a^{0,42} \cdot C^{1,08}} \right) \quad (3.17)$$

para $c/a \geq \approx 2,8$

sendo :

$$\left\{ f\left(\frac{E}{H_v}\right) \right\} = \frac{\left[(\beta_{exp}^2 / \delta) - 1,5 \right]}{0,75}, \text{ na qual:}$$

$$\delta = \frac{2}{3} \cdot \left(1 + 3 \cdot \ln \beta_{exp} \right) e$$

$$\beta_{exp} = 0,768 \cdot \left(\frac{E}{H_v} \right)^{0,408}$$

1) Equações de Laugier - 1985 /46,54,65/.

Modelo L1.

$$K_{Ic} = 0,0095 \cdot \left(\frac{E}{H_v} \right)^{2/3} \cdot \left(\frac{P}{C^{3/2}} \right) \quad (3.18)$$

Modelo L2.

$$K_{Ic} = 0,022 \cdot \left(\frac{E}{H_v} \right)^{2/5} \cdot \left(\frac{P}{C^{3/2}} \right) \quad (3.19)$$

m) Equação de Tanaka - 1987 /46,54,66/ - Modelo T.

$$K_{Ic} = 0,035 \cdot \left(\frac{E}{H_v} \right)^{1/4} \cdot \left(\frac{P}{C^{3/2}} \right) \quad (3.20)$$

3.8.2- Modelos baseados em trincas tipo Palmqvist

n) Equação de Niihara, Morena e Hasselman - 1982 /46,54,62/ -
Modelo NMH2..

$$K_{Ic} = 0,0089 \cdot \left(\frac{E}{H_v} \right)^{2/5} \cdot \left(\frac{P}{a/l^{1/2}} \right) \quad (3.21)$$

para $l/a \approx 0,25$ a $\approx 2,5$

o) Equação de Niihara - 1983 /46,54,67/ - Modelo N.

$$K_{Ic} = 0,0122 \cdot \left(\frac{E}{H_v} \right)^{2/5} \cdot \left(\frac{P}{a \cdot l^{1/2}} \right) \quad (3.22)$$

para $1 \leq l/a \leq 2,5$

p) Equação de Shetty, Wright, Mincer e Clauer - 1985 /46,54,68/ - Modelo SWMC.

$$K_{Ic} = 0,0319 \cdot \left(\frac{P}{a \cdot l^{1/2}} \right) \quad (3.23)$$

q) Equação de Laugier - 1987 /46,54,69/ - Modelo L3.

$$K_{Ic} = 0,0143 \cdot \left(\frac{E}{H_v} \right)^{2/3} \cdot \left(\frac{a}{l} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad (3.24)$$

3.9- Ensaio de tenacidade à fratura pelo método da barra entalhada.

A determinação da tenacidade à fratura pelo método da barra entalhada foi feita à temperatura ambiente e ao ar , sob flexão em três e quatro pontos , com o objetivo de comparação com as determinações por impressão Vickers.

Para a obtenção de barras para este ensaio, os pós com 2 e 3 %mol de ítria foram prensados uniaxialmente em prensa hidráulica manual Farex PF25 na forma de barras de dimensões 60 x 10 x 5 mm em matriz de aço de camisa flutuante a uma pressão de 40 MPa, empregando-se estearato de zinco a seco como lubrificante aplicado a cada duas prensagens consecutivas. Posteriormente as barras foram encamisadas em invólucros

de látex sob vácuo mecânico para compactação isostática feita em prensa National Forge Company, empregando-se carga de 196 MPa. As densidades a verde após a compactação uniaxial e após a isostática foram feitas para todas as barras obtidas. Posteriormente as mesmas foram desbastadas em lixa de carbeto de silício de granulometria 600 mesh a fim de diminuir o empenamento ocorrido durante a prensagem isostática e de eliminar impurezas aderidas à superfície. A sinterização foi feita ao ar a 1500°C por 1 hora em forno resistivo Lindberg Modelo 51524 com razão de aquecimento e resfriamento de 10°C/min .

Posteriormente foi feita retífica das barras sinterizadas em retificadora tangencial automática, utilizando-se rebolo de granulometria 45 μm de modo a obter superfícies planas e paralelismo das faces superior e inferior. A espessura do material retirado foi de cerca de 0,02 mm para cada passe, sendo empregado óleo solúvel dissolvido em água como meio lubrificante.

A densidade das barras sinterizadas após a retífica foi determinada pelo método hidrostático, sendo fornecidos a média e o desvio padrão de duas determinações para cada barra. Os entalhes foram feitos em máquina de entalhar Aarton 2 - Struers, utilizando-se disco diamantado Struers de 0,15 mm de espessura e solução de antioxidante em água como meio lubrificante, sendo feitos dois entalhes por barra devido às dimensões relativamente grandes das barras. Na confecção do entalhe a relação profundidade do entalhe a e espessura do corpo de prova w esteve necessariamente entre $0,15 \leq a/w \leq 0,60$, intervalo de validade da expressão para o cálculo do K_{Ic} para este método. O ensaio de tenacidade à fratura pelo método da barra entalhada foi feito em uma máquina de tração universal EMIC - MEN 2000 e Instron 1125 a uma

velocidade de aplicação de carga de 0,5 mm/min, ao ar e à temperatura ambiente em 4 pontos. A medição das dimensões do entalhe foi feita após a realização do ensaio empregando-se um microscópio óptico Leitz Orthoplan e uma escala de referência considerando-se a média de quatro medições para cada entalhe, já as dimensões das barras foram determinadas utilizando-se micrômetro de precisão.

Os valores de K_{Ic} são calculados pela equação /70/:

$$K_{Ic} = \frac{3 \cdot P_{máx} \cdot (s - g) \cdot a^{1/2}}{2 \cdot b \cdot w^2} \cdot Y \quad (3.25)$$

onde :

$$Y = 1,99 - 2,47 \frac{a}{w} + 12,97 \left(\frac{a}{w} \right)^2 - 23,17 \left(\frac{a}{w} \right)^3 + 24,8 \left(\frac{a}{w} \right)^4$$

sendo :

$P_{máx}$ carga máxima aplicada em MPa;

s distância entre apoios inferiores em m;

g distância entre apoios superiores em m;

a profundidade do entalhe no corpo de prova em m;

b largura do corpo de prova em m;

w espessura do corpo de prova em m;

a/w relação entre profundidade do entalhe e espessura da barra.

3.10-Ensaio de resistência mecânica à flexão

Os corpos de prova para o ensaio de resistência mecânica à flexão foram conformados pelo mesmo procedimento utilizado para o ensaio de tenacidade à fratura pelo método da barra entalhada, sem obviamente a

etapa de confecção do entalhe. As amostras foram sinterizadas a 1400°C por 1 hora e a 1500°C por 1 e 5 horas, sendo determinada a densidade das barras após a sinterização pelo método hidrostático. Posteriormente foi feita a retífica das superfícies dos corpos de prova, observando-se o mesmo procedimento adotado para as amostras do ensaio de tenacidade à fratura pelo método da barra entalhada. A eliminação de cantos vivos nas arestas das barras foi realizada em lixadeira automática Struers-DP 9U utilizando lixa de carbeto de silício de granulometria 400 mesh e posteriormente 600 mesh empregando água como lubrificante. O arredondamento das arestas é necessário para se eliminar pontos que possam atuar como iniciadores de fratura. Em geral as dimensões finais das barras são de 45 x 6 x 3 mm após a retífica.

O ensaio de flexão em quatro pontos foi feito em máquina de tração universal EMIC - MEN 2000 e Instron 1125 ao ar, à temperatura ambiente, com velocidade de aplicação de carga de 0,5 mm/min, sendo 21 mm o distanciamento entre os apoios inferiores e 7 mm entre os apoios superiores. Os resultados se referem à média de 8 a 12 determinações para cada condição de sinterização. O cálculo de módulo de ruptura à flexão (MRF) é feito utilizando-se a equação /71 /:

$$MRF = \frac{3 \cdot P_{\text{máx}} \cdot (s - g)}{2 \cdot b \cdot w^2} \quad (3.26)$$

sendo:

$P_{\text{máx}}$ carga máxima aplicada em MPa,

s distância entre os apoios inferiores em m,

g distância entre os apoios superiores em m,

b largura do corpo de prova em m,

w espessura do corpo de prova em m.

3.11 - Determinação da porcentagem de fase tetragonal

A determinação da porcentagem de fase tetragonal foi feita nas faces das barras após a sinterização, após a retífica, após o polimento e após a fratura dos corpos de prova no ensaio de resistência mecânica à flexão por difratometria de raios X pelo mesmo método utilizado neste estudo /40/. São apresentados a média e o desvio padrão de três determinações para cada barra utilizada no ensaio de resistência mecânica à flexão.

3.12- Estabilidade de fases sob feixe neutrônico

Para o estudo da transformabilidade do Y-TZP sob irradiação neutrônica a amostra Z3Y-1500/1 foi seccionada em disco diamantado obtendo-se seis cilindros de aproximadamente 9 mm de diâmetro e 2 mm de espessura . Desbaste e polimento cuidadoso foram feitos em ambas as faces para posterior determinação da porcentagem de fase tetragonal por difratometria de raios X .

Essas amostras foram introduzidas no dispositivo GRESIL do reator do IPEN -IEA R1, para irradiação com nêutrons a um fluxo instantâneo de 5.10^{12} n/cm²s por um período de aproximadamente 8 horas. Após um período de tempo de aproximadamente 2 meses a fim de se ter condições seguras de manipulação de material irradiado, avaliou-se a quantidade de fase tetragonal transformada devido a esse primeiro período de irradiação. Esse mesmo procedimento foi repetido por intervalos diferenciados, somando 40, 160 e 200 horas de permanência das amostras sob fluxo

neutrônico. Para todas essas amostras determinou-se a porcentagem de fase tetragonal por difração de raios X pelo mesmo método adotado em todo o estudo.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados primeiramente os resultados referentes à caracterização física e química dos materiais de partida e à análise microestrutural das amostras obtidas sob várias condições de sinterização. Em seguida são fornecidos os resultados de determinação do fator de intensidade de tensão crítica - K_{Ic} pelos dois métodos descritos no capítulo 3 e os resultados de resistência mecânica à flexão das amostras sinterizadas a 1400°C por 1 hora e a 1500°C por 1 e 5 horas. Análise das fases nas superfícies como sinterizada, retificada, polida e fraturada de algumas amostras é apresentada, bem como os resultados obtidos nos testes de irradiação neutrônica de uma amostra de Y-TZP e a decorrente retenção da fase tetragonal.

4.1- Caracterização física e química dos pós utilizados

Os resultados de análise espectrográfica semiquantitativa para os dois pós empregados são apresentados na tabela 4.1, na qual se observa que os materiais de partida possuem elevada pureza. Determinou-se a porcentagem em peso das principais impurezas contidas nos dois pós, e admitindo-se como correta a quantidade de ítria fornecida pelo fabricante.

Tabela 4.I - Resultados de análise espectrográfica semiquantitativa

ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA SEMIQUANTITATIVA		
ELEMENTO	PÓ Z2Y (ppm)	PÓ Z3Y (ppm)
Fe	≈ 50	≈ 25
Si	< 60	< 60
Al	≈ 50	≈ 200
Mg	< 45	< 45
Cu	< 15	< 15
Sb	< 45	45
Ca	≈ 35	≈ 25
Ti	≈ 450	≈ 350
Er	≈ 400	≈ 300

Z2Y = $\text{ZrO}_2:2\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$

Z3Y = $\text{ZrO}_2:3\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$

Os resultados de análise por ativação instrumental com nêutrons são apresentados na tabela 4.II, evidenciando-se a quantidade de háfnio e de impurezas minoritárias como lantânio, itérbio, térbio e escândio.

Tabela 4.II - Resultados de análise por ativação instrumental com nêutrons.

ELEMENTO	PÓ Z2Y ppm	PÓ Z3Y ppm
La	$1,5 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,4$
Tb	1,3	2,4
Yb	24	25
Lu	1,5	1,6
Sc	$0,16 \pm 0,01$	$0,19 \pm 0,02$
Hf	% $1,20 \pm 0,20$	% $1,28 \pm 0,09$

Após conversão para porcentagem em peso e supondo-se que todos os elementos encontram-se na forma de óxidos, calculou-se para os dois pós as quantidades de impurezas na forma de óxidos, as quais são mostradas na tabela 4.III.

Tabela 4.III - Porcentagem em peso de impurezas na forma de óxidos.

Óxido	Pó Z2Y %peso	Pó Z3Y %peso
Al_2O_3	0,076	0,030
Fe_2O_3	0,0085	0,0042
SiO_2	0,0088	0,0088
CaO	0,006	0,0043
MgO	0,0072	0,0072
TiO_2	0,072	0,056
Er_2O_3	0,075	0,056
Cu_2O	0,0013	0,0013
Sb_2O_3	0,0036	0,0036
La_2O_3	0,00013	0,0014
Tb_2O_3	0,00011	0,00021
Yb_2O_3	0,0021	0,0022
Lu_2O_3	0,00013	0,00014
Sc_2O_3	0,00001	0,00001
HfO_2	2,22	2,36

A caracterização química por análise espectrográfica semiquantitativa e por ativação instrumental com nêutrons mostrou a elevada pureza dos pós de zircônia estabilizada com ítria.

4.2- Determinação do tamanho médio de grânulo e de partícula, da área de superfície específica e da densidade dos pós empregados.

O tamanho médio de grânulos dos dois materiais atomizados foi determinado por microscopia eletrônica de varredura e os resultados obtidos para o pó denominado Z2Y foi de 50 μm e para o pó Z3Y encontrou-se um tamanho médio de grânulos de 70 μm , resultados coerentes com dados de literatura /8/. Na figura 4.1 são mostradas

micrografias eletrônicas de varredura mostrando os grânulos dos pós atomizados.

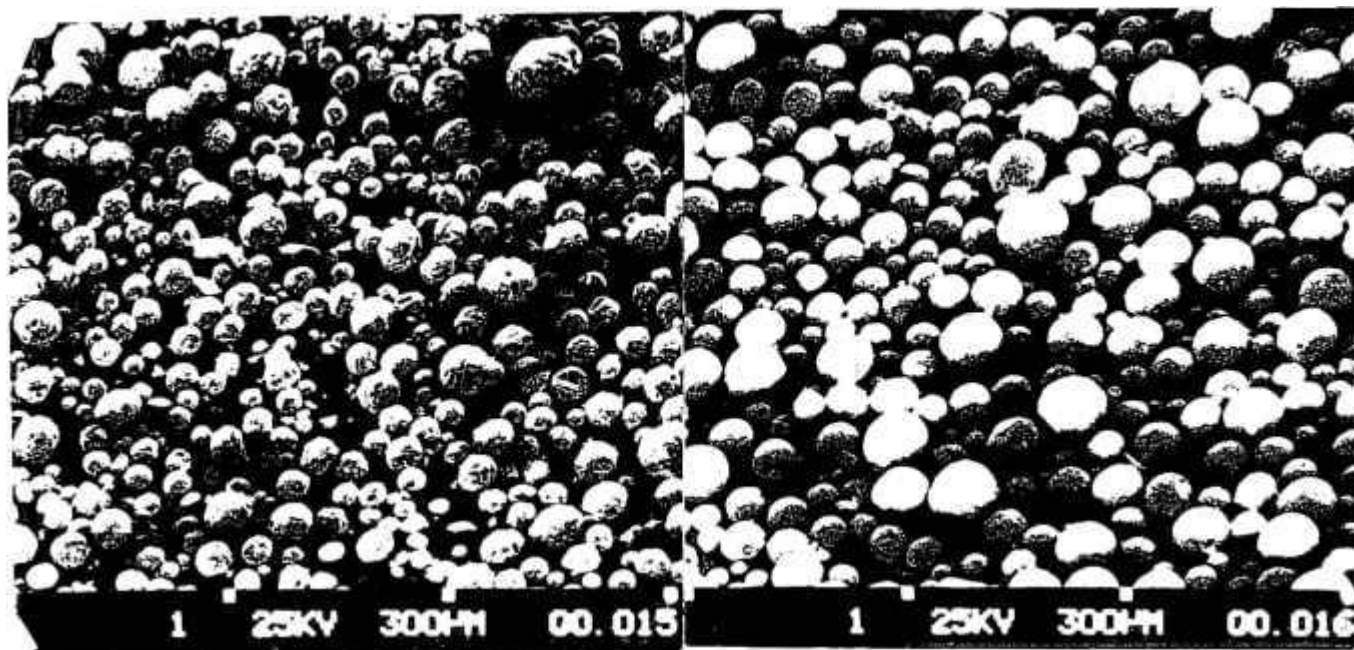


Figura 4.1 - Micrografias eletrônicas de varredura dos grânulos dos pós Z2Y e Z3Y respectivamente.

Na tabela 4.IV encontram-se os resultados das determinações de área de superfície específica (S) dos pós Z2Y e Z3Y, o tamanho de partícula equivalente (D_A), o tamanho médio de partícula determinado por microscopia eletrônica de transmissão ($\bar{T}_p$) e a densidade dos pós por picnometria de hélio (ρ_p). Esses resultados são comparáveis aos obtidos por Liu /8/ para os mesmos materiais. Para o cálculo do tamanho de partícula equivalente adotou-se como esférico o formato das partículas individuais.

A figura 4.2 apresenta micrografias eletrônicas de transmissão mostrando as partículas individuais dos dois pós citados

anteriormente. As curvas de distribuição de tamanho dos mesmos são mostradas na figura 4.3 que evidencia intervalos estreitos de tamanho de partícula e curvas de distribuição normal de tamanho médio de partícula ($\bar{T}_p$), podendo-se notar que para os dois pós analisados todas as partículas tem tamanho menor que $0,1 \mu\text{m}$.

Tabela 4.IV- Valores de área de superfície específica (S) , de tamanho equivalente de partícula (D_A), de tamanho médio de partícula ($\bar{T}_p$) e densidade dos pós (ρ_p).

PÓ	S (m^2/g)	D_A (μm)	$\bar{T}_p$ (μm)	ρ_p (g/cm^3)
Z2Y	$11,59 \pm 1,33$	0,090	0,055	$5,78 \pm 0,01$
Z3Y	$13,60 \pm 2,29$	0,075	0,045	$5,88 \pm 0,01$

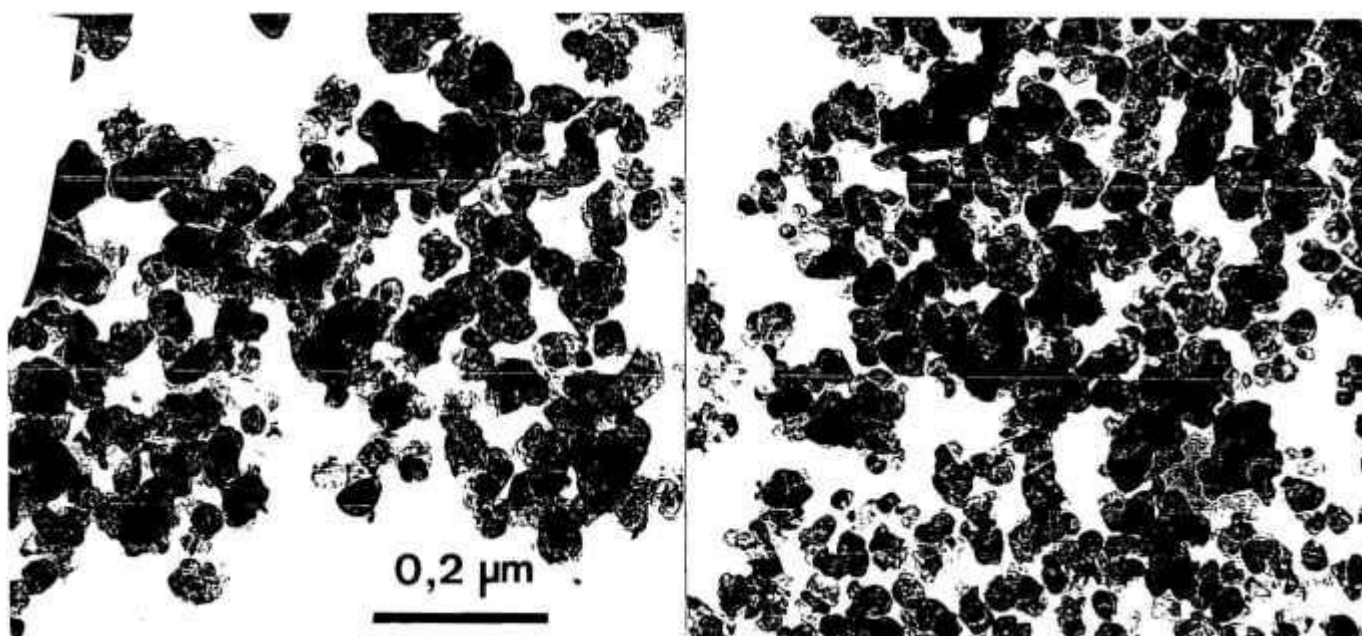


Figura 4.2 - Micrografias eletrônicas de transmissão dos pós Z2Y e Z3Y respectivamente.

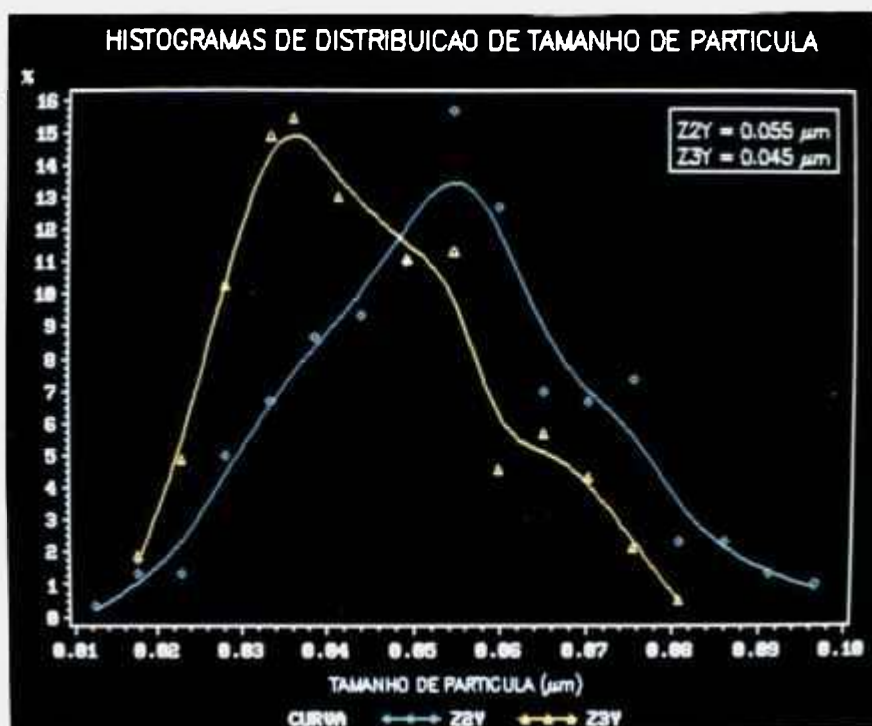


Figura 4.3 - Histogramas de distribuição de tamanho de partículas dos pós Z2Y e Z3Y respectivamente.

Dos resultados da caracterização física para determinação do tamanho médio de partícula dos pós empregados neste estudo, observou-se as pequenas dimensões das partículas de ambos os pós, bem como a estreita faixa de distribuição de tamanhos de partícula.

4.3- Determinação da porcentagem de fase tetragonal

A porcentagem de fase tetragonal nos pós foi feita por difratometria de raios X e os resultados encontram-se na tabela 4.V. A figura 4.4 mostra dois difratogramas de raios X para os pós Z2Y e Z3Y

respectivamente evidenciando as principais raiais das estruturas monoclinica e tetragonal, além disso é importante salientar que a sensibilidade do equipamento foi diferente para essas determinações.

Tabela 4.V - Resultados de porcentagem de fase tetragonal para os pós Z2Y e Z3Y.

PÓ	FASE TETRAGONAL (%)
Z2Y	52 ± 2
Z3Y	83 ± 1

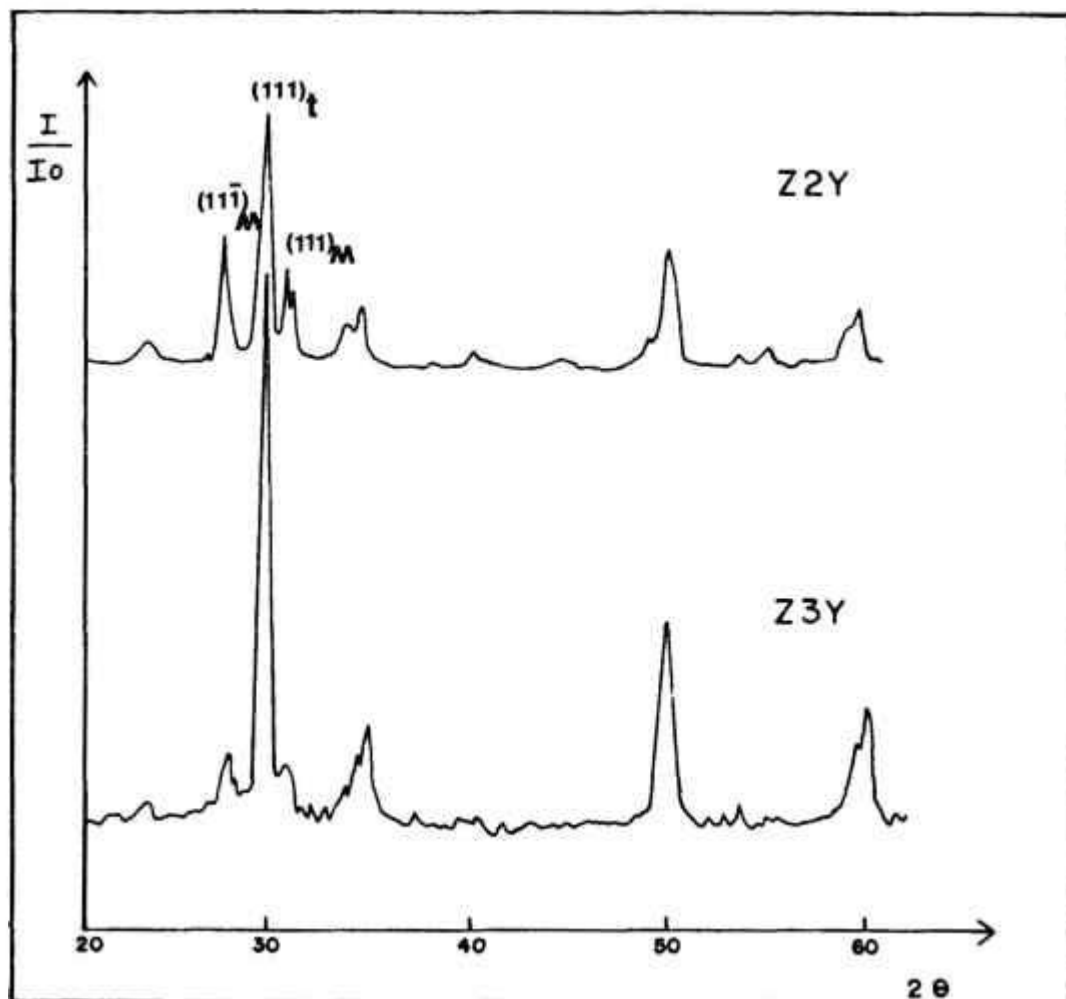


Figura 4.4 - Difrátogramas de raios X dos pós Z2Y e Z3Y.

4.4. Determinação da densidade a verde e após sinterização

Na tabela 4.VI encontram-se os resultados de determinação da densidade das amostras a verde, após a sinterização, a porcentagem da densidade teórica tanto das amostras a verde quanto após a sinterização e a retração linear medida apenas para algumas amostras. Não constam desta tabela os resultados de perda de massa na sinterização, porém para todas as amostras esse valor é de aproximadamente 1 % em peso e é devido à liberação de aglomerante orgânico e de umidade. A identificação das amostras consta de tipo de pó empregado (Z2Y ou Z3Y), temperatura (1400, 1450 ou 1500°C) e tempo de sinterização (1,3 ou 5 horas), sendo que para cada condição foram processadas duas amostras (A e B).

Dos resultados de densidade a verde nota-se que são valores baixos, em média de 45% da densidade teórica, fato este decorrente do pequeno tamanho médio de partícula dos dois pós empregados e do intervalo estreito de tamanhos, o que dificulta a etapa de prensagem. Por outro lado observa-se os elevados valores de densidade hidrostática para as amostras sinterizadas, evidenciando a grande reatividade de ambos os pós e conseqüentemente a elevada densificação alcançada. Os dois pós tiveram o mesmo comportamento apesar de apresentarem tamanhos diferentes de grânulos, ou seja de 50 μm para o pó Z2Y e de 70 μm para o pó Z3Y. Um outro ponto de destaque é que amostras com menor densidade a verde tem o mesmo nível de densificação que amostras com densidade a verde mais elevadas, mostrando assim que a densidade a verde parece não alterar a densidade final das amostras sinterizadas, bem como a microestrutura devido à extrema reatividade dos pós empregados. É importante salientar ainda

que utilizou-se apenas prensagem uniaxial dos pós nesta etapa do estudo, mas mesmo assim a densificação das amostras pode ser considerada excelente.

Tabela 4.VI - Resultados de densidade a verde (ρ_v) dos compactados, densidade hidrostática das amostras sinterizadas (ρ_h), porcentagem da densidade teórica tanto para amostras a verde quanto para as sinterizadas ($\% \rho_t$) e porcentagem de retração linear ($\%R$).

AMOSTRA	ρ_v	$\% \rho_t$	ρ_h	$\% \rho_t$	$\%R$
Z2Y-1400/1A	2,82	46,2	6,03	98,7	—
Z2Y-1400/1B	2,88	47,2	6,00	98,3	21,9
Z3Y-1400/1A	2,88	47,2	6,03	99,1	—
Z3Y-1400/1B	2,89	47,3	6,03	99,1	21,8
Z2Y-1450/1A	2,67	43,8	6,05	99,1	—
Z2Y-1450/1B	2,85	46,7	6,08	99,6	22,0
Z3Y-1450/1A	2,86	46,9	6,04	99,3	—
Z3Y-1450/1B	2,82	46,2	6,07	99,8	21,9
Z2Y-1500/1A	2,46	40,3	6,02	98,6	—
Z2Y-1500/1B	2,24	36,6	6,02	98,6	26,1
Z3Y-1500/1A	—	—	6,02	99,0	—
Z3Y-1500/1B	2,53	41,4	6,00	98,6	—
Z2Y-1500/3A	2,83	46,3	6,01	98,4	—
Z2Y-1500/3B	2,79	45,8	5,96	97,6	23,5
Z3Y-1500/3A	2,84	46,5	6,03	99,1	23,4
Z3Y-1500/3B	2,74	45,0	6,02	99,0	—
Z2Y-1500/5A	2,81	46,0	6,08	99,6	24,3
Z2Y-1500/5B	2,82	46,2	6,09	99,7	—
Z3Y-1500/5A	2,81	46,1	6,05	99,5	23,4
Z3Y-1500/5B	2,76	45,2	6,09	99,9	—

Dos valores mostrados na tabela 4.VI observa-se que as

diferentes condições de sinterização não alteraram os resultados de densidade das várias amostras, pois a densificação foi elevada até mesmo para a condição de 1400°C por 1 hora. Observou-se que apenas a microestrutura sofreu modificação, evidenciada pelo aumento do tamanho médio de grão, como será mostrado posteriormente.

4.5- Porcentagem de fase tetragonal do material sinterizado

Após as sinterizações a 1400 e 1450°C por 1 hora e a 1500°C por 1, 3 e 5 horas estudou-se a variação da porcentagem de fase tetragonal nas faces superior e inferior das amostras de Y-TZP sinterizadas, sendo identificada como inferior a superfície de contato com a base de apoio na sinterização. Verificou-se que há dependência da retenção de fase tetragonal com o estado da superfície analisada, isto é para superfícies planas sem cantos vivos e defeitos a retenção de fase tetragonal é alta, já para amostras com superfícies irregulares e fraturadas a porcentagem de estrutura monoclinica cresce.

Um outro ponto de destaque é a alta porcentagem de fase monoclinica na superfície de algumas amostras. Isto se deve provavelmente à baixa constrição nessas regiões e conseqüentemente à maior facilidade de transformação tetragonal → monoclinica do Y-TZP. A existência de fase monoclinica é verificada em apenas uma pequena camada superficial e não no volume todo do corpo de prova sinterizado, fato este comprovado pelos altos valores de densidade hidrostática evidenciando a alta porcentagem de fase tetragonal (Tabela 4.VI).

Tabela 4.VII - Resultados de porcentagem de fase tetragonal nas superfícies inferior e superior das amostras de Y-TZP sinterizadas.

AMOSTRA	FACE SUPERIOR (%)	FACE INFERIOR (%)
Z2Y-1400/1A	92	89
Z2Y-1400/1B	95	85
Z3Y-1400/1A	100	100
Z3Y-1400/1B	100	100
Z2Y-1450/1A	84	49
Z2Y-1450/1B	89	58
Z3Y-1450/1A	100	100
Z3Y-1450/1B	100	100
Z2Y-1500/1A	34	43
Z2Y-1500/1B	30	23
Z3Y-1500/1A	100	100
Z3Y-1500/1B	100	100
Z2Y-1500/3A	8	48
Z2Y-1500/3B	9	59
Z3Y-1500/3A	92	100
Z3Y-1500/3B	93	100
Z2Y-1500/5A	16	8
Z2Y-1500/5B	13	6
Z3Y-1500/5A	100	72
Z3Y-1500/5B	100	54

Os valores baixos de fase tetragonal verificados nas superfícies das amostras contendo 2 mol% de ítria são devido à maior susceptibilidade de transformação dessas superfícies, pois possuem menos estabilizante e os defeitos superficiais facilitam a transformação, já as amostras com 3 mol% não se mostraram tão sensíveis à existência de defeitos superficiais /36,72/. Assim os valores apresentados são fortemente dependentes do estado das superfícies de medida, além disso é importante ressaltar que na maioria das vezes a porcentagem de fase tetragonal é maior na superfície superior, entretanto para as amostras com 2 e 3 mol% de ítria sinterizadas a 1500°C por 3 horas houve inversão dessa tendência.

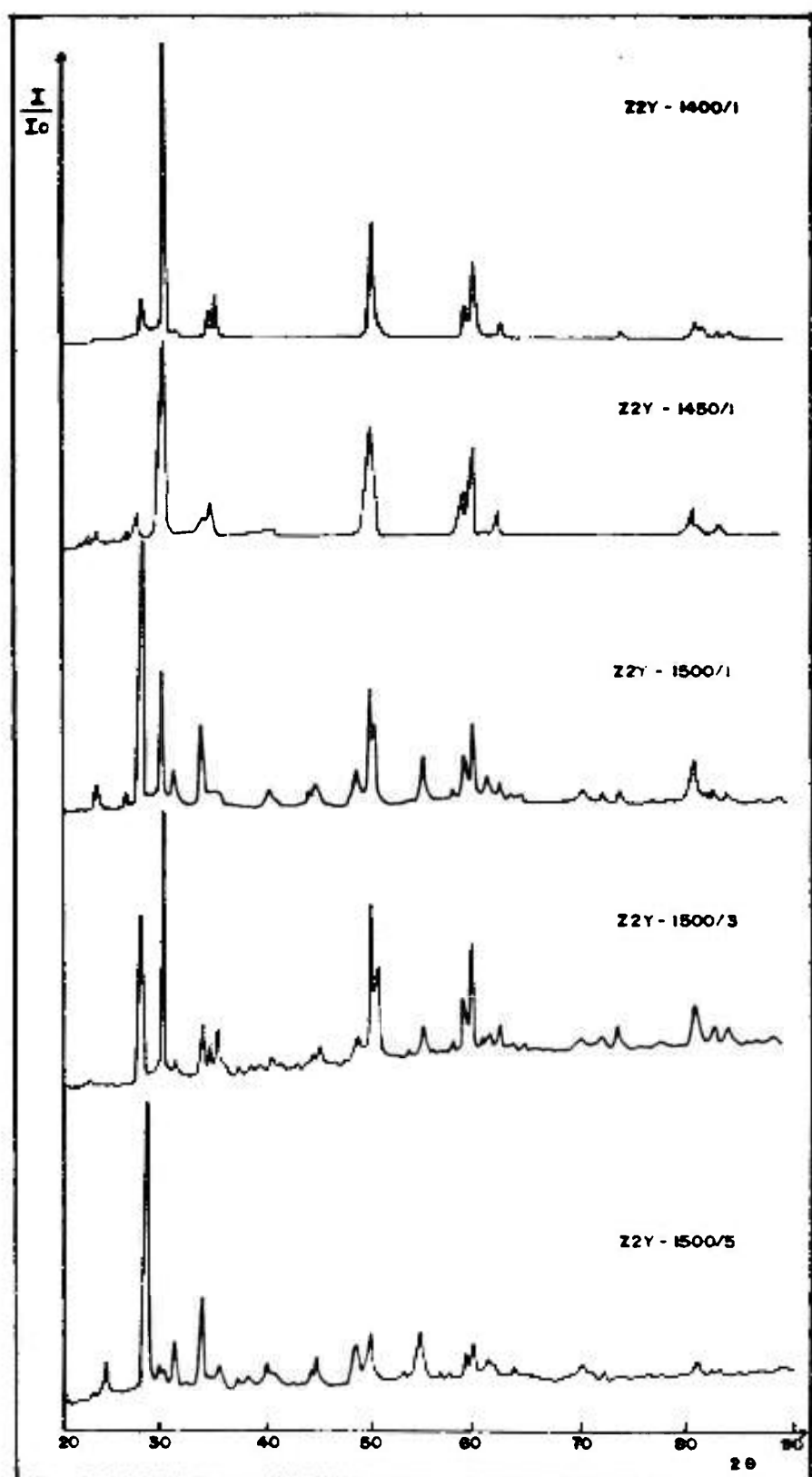


Figura 4.5 - Difrátogramas de raios X para amostras com 2 mol% de ítria sinterizadas a 1400, 1450 por 1 hora e a 1500°C por 1, 3 e 5 horas.

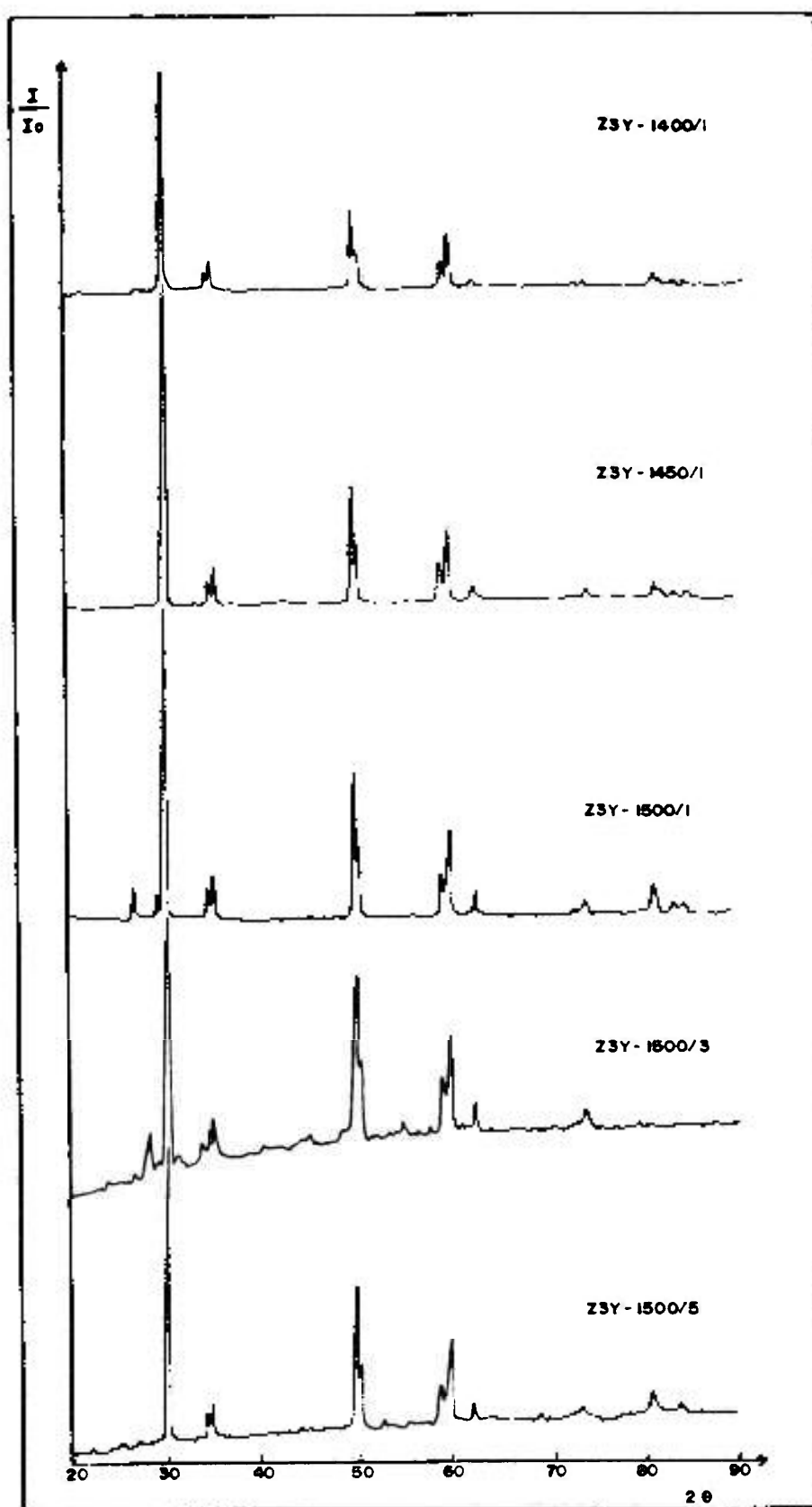


Figura 4.6 - Difrátogramas de raios X para amostras com 3 mol% de ítria sinterizadas a 1400, 1450°C por 1 hora e a 1500°C por 1, 3 e 5 horas.

4.6- Espessura da camada monoclinica

Os baixos valores de retenção de fase tetragonal observados principalmente nas amostras contendo 2 mol% de ítria são devidos à presença de uma camada transformada na superfície das mesmas. A ocorrência da transformação da fase tetragonal para monoclinica é decorrente da baixa constrição na superfície da amostra e do baixo teor de ítria.

A tabela 4.VIII mostra os resultados de espessura de camada e de porcentagem de fase tetragonal para as amostras Z2Y-1400/1 e Z3Y-1400/1. A amostra contendo 3 mol% de estabilizante foi polida com o objetivo de mostrar que o processo de polimento não provoca a transformação de fase tetragonal → monoclinica. Esses resultados de determinação de espessura de camada monoclinica comprovam que há a formação de apenas uma fina camada superficial transformada e que o processo de polimento não provoca a transformação de fase para as amostras consideradas.

No gráfico da figura 4.7 são apresentados os resultados da porcentagem de fase monoclinica em função da espessura da camada retirada para a amostra Z2Y-1400/1, mostrando que retirando-se cerca de 20 μm a fase monoclinica desaparece, restando apenas a fase tetragonal, o que está de acordo com os resultados de densidade (Tabela 4.VI) e com a literatura /4/.

Tabela 4.VIII - Resultados de determinação da espessura da camada monoclinica presente na superfície de algumas amostras de Y-TZP.

ESPESSURA DA CAMADA μm	FASE TETRAGONAL % T	ESPESSURA DA CAMADA μm	FASE TETRAGONAL % T
Z2Y-1400/1		Z3Y-1400/1	
0,0	85 $\pm$ 1	0,0	100
1,0 $\pm$ 2	88 $\pm$ 2	2,1 $\pm$ 1	100
6,1 $\pm$ 3	93 $\pm$ 1	3,8 $\pm$ 1	100
23,6 $\pm$ 3	100	16,8 $\pm$ 2	100

PORCENTAGEM DE FASE MONOCLINICA (%)

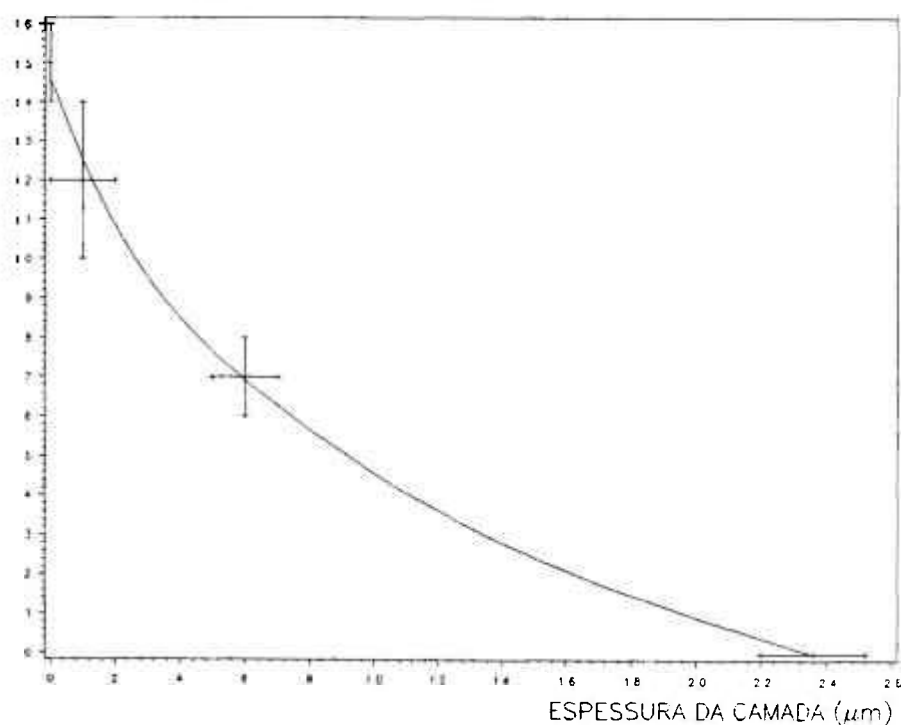


Figura 4.7 - Gráfico de porcentagem de fase monoclinica em função da espessura de camada retirada da amostra Z2Y-1400/1.

4.7- Caracterização microestrutural

Na figura 4.8 é mostrada uma micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da amostra com 2 mol% de ítria sinterizada a 1500°C por 5 horas. As amostras com 3 mol% de estabilizante apresentam microestrutura semelhante à mostrada na figura 4.8. Os resultados de determinação de tamanho médio de grão e de fator de forma para as amostras com 2 e 3 mol% de ítria encontram-se na tabela 4.IX.

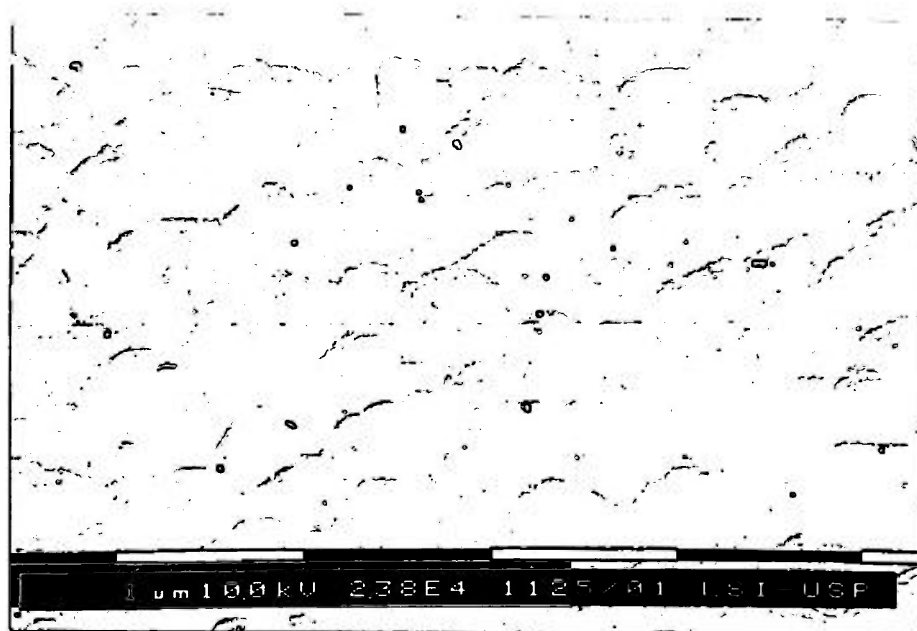


Figura 4.8 - Micrografia eletrônica de varredura de amostra com 2 mol% de ítria sinterizada a 1500°C por 5 horas.

Tabela 4.IX - Resultados de determinação de tamanho médio de grão ($\bar{t}_g$) e de fator de forma (F) para as várias amostras de Y-TZP.

AMOSTRA	TAMANHO MÉDIO DE GRÃO $\bar{t}_g$ (μm)	FATOR DE FORMA F
Z2Y-1400/1	0,25 $\pm$ 0,07	0,76 $\pm$ 0,11
Z3Y-1400/1	0,24 $\pm$ 0,07	0,76 $\pm$ 0,09
Z2Y-1450/1	0,30 $\pm$ 0,09	0,76 $\pm$ 0,10
Z3Y-1450/1	0,31 $\pm$ 0,09	0,75 $\pm$ 0,09
Z2Y-1500/1	0,41 $\pm$ 0,12	0,77 $\pm$ 0,09
Z3Y-1500/1	0,40 $\pm$ 0,11	0,75 $\pm$ 0,11
Z2Y-1500/3	0,45 $\pm$ 0,15	0,75 $\pm$ 0,10
Z3Y-1500/3	0,46 $\pm$ 0,14	0,76 $\pm$ 0,09
Z2Y-1500/5	0,57 $\pm$ 0,19	0,76 $\pm$ 0,08
Z3Y-1500/5	0,57 $\pm$ 0,18	0,74 $\pm$ 0,09

Pode-se observar que o tamanho médio de grão e o fator de forma independem da composição, ou seja, a porcentagem de ítria não influi no crescimento de grão para as condições estudadas. Além disso levando-se em consideração os tamanhos médios de partícula dos pós Z2Y e Z3Y empregados de 0,055 e 0,045 μm respectivamente tem-se um crescimento de 10,4 e 12,7 vezes para a condição mais extrema de sinterização empregada, ou seja 1500°C por 5 horas para ambos os pós.

Considerando-se amostras independentemente da composição verifica-se um crescimento de tamanho de grão de cerca de 62% para um aumento de 100°C na temperatura de sinterização, isto é, variando-se o intervalo de temperatura de 1400 a 1500°C tem-se um aumento no tamanho de grão de 0,24 para 0,41 μm . Por outro lado se se considerar um aumento no tempo de sinterização à mesma temperatura de 1500°C e

variando-se o tempo de 1 a 5 horas verifica-se que para as amostras Z2Y e Z3Y há um aumento de aproximadamente 39% no tamanho médio de grão.

Observa-se que o crescimento dos grãos para as amostras com as duas composições empregadas é equiaxial para todas as condições estudadas, como pode ser observado na micrografia apresentada na figura 4.8 da amostra Z2Y-1500/5, bem como para as contendo 3 mol% de ítria. Os valores de fator de forma são praticamente constantes para todas as amostras nas diversas condições mostradas na tabela 4.IX.

Pode-se notar nas micrografias da figura 4.8 praticamente a ausência de porosidade, como em todas as amostras analisadas, fato que comprova a grande densificação dos materiais como determinado pelo ensaio de densidade hidrostática. Além disso, observa-se que existe uma distribuição normal de tamanho de grãos para todas as amostras mesmo para aquelas processadas por 5 horas à temperatura de 1500°C sem crescimento exagerado de grãos, porém verifica-se a ocorrência de uma distribuição mais aberta para as mesmas, independentemente da composição do material inicial.

É importante destacar que para todas as amostras observadas por microscopia eletrônica de varredura não foi verificada a presença de grãos de fase cúbica visto grãos de estrutura cúbica, apresentarem geralmente dimensões de 3 a 10 vezes maior que as dos grãos tetragonais /73,74/.

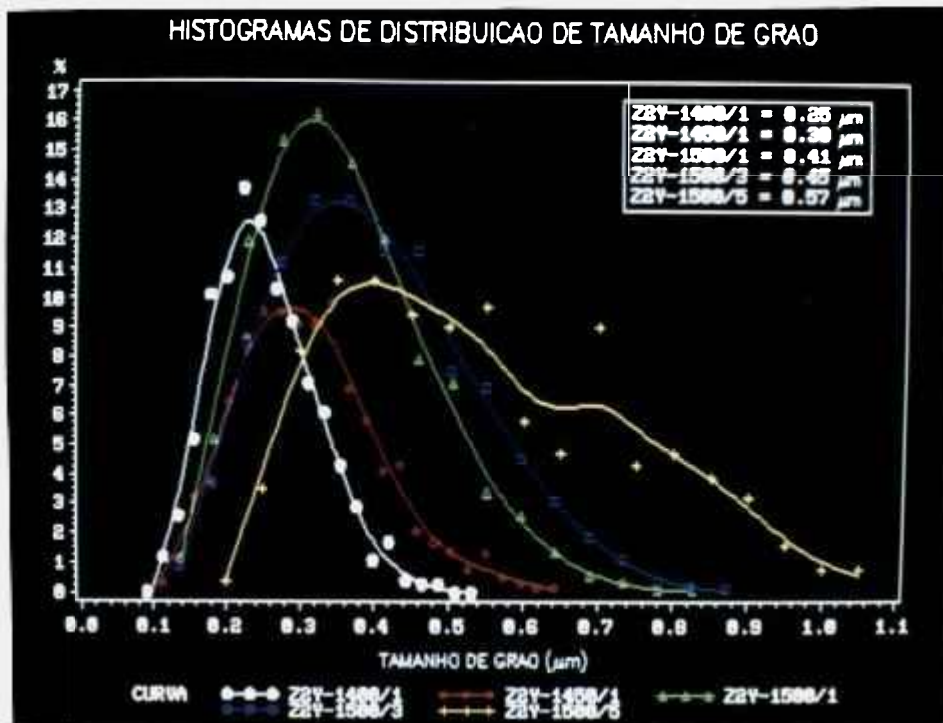


Figura 4.9 - Histogramas de distribuição de tamanho de grão para as amostras contendo 2 mol% de ítria.

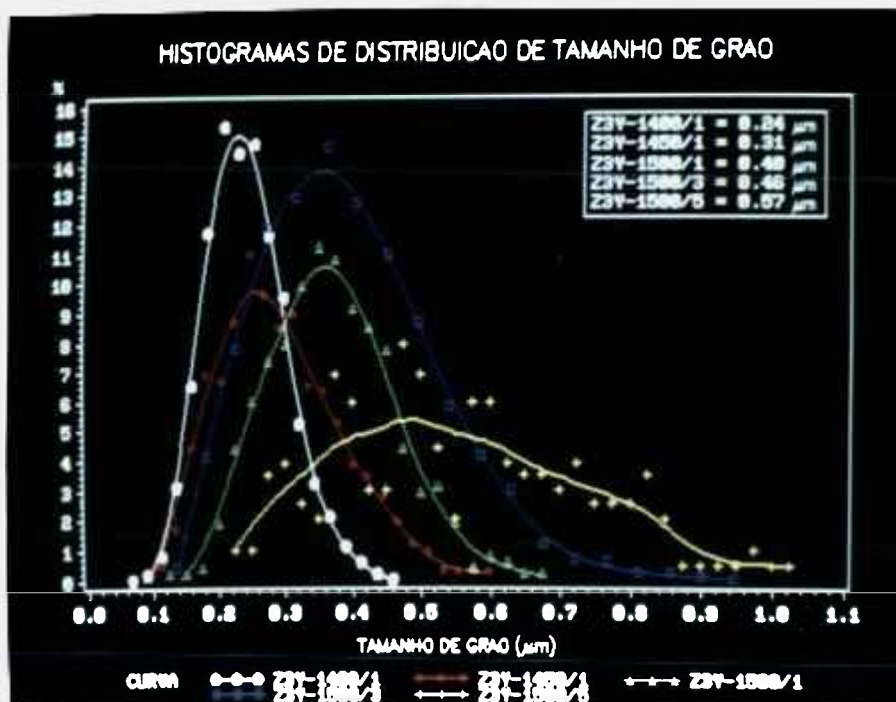


Figura 4.10 - Histogramas de distribuição de tamanho de grão para as amostras contendo 3 mol% de ítria.

Os histogramas de distribuição de tamanhos de grão foram obtidos através do programa SAS-GRAPH, o qual ajustou os dados experimentais para a melhor curva, além disso como os intervalos de classes utilizados durante a medição dos tamanhos de grão foram diferentes, as áreas sob as curvas não podem ser comparadas. Os histogramas de distribuição de tamanho de grão obtidos são mostrados nas figuras 4.9 e 4.10 para as amostras com 2 e 3 mol % de ítria respectivamente. A finalidade de se mostrar esses histogramas é a de evidenciar a evolução do aumento do tamanho de grão, a distribuição normal de tamanhos de grão e a ocorrência de uma distribuição mais larga para a condição mais extrema de sinterização.

Foi utilizada também microscopia eletrônica de transmissão para a observação da microestrutura das amostras de Y-TZP objetivando a verificação da homogeneidade microestrutural e da instabilidade estrutural da zircônia tetragonal sob feixe eletrônico concentrado. A figura 4.11 é uma micrografia eletrônica de transmissão de uma amostra típica de Y-TZP composta essencialmente de grãos tetragonais.

É importante destacar que também não foi verificada a existência de fase cúbica nas amostras observadas em MET, não se constatando a presença de nenhum grão dessa fase. A figura 4.12 mostra uma região fina, próxima ao orifício da amostra, completamente transformada para a estrutura monoclinica devido à ausência de constrição gerada pela matriz nesse local, além disso pode-se observar a região adjacente à anterior que é formada completamente por grãos tetragonais.



Figura 4.11 - Micrografia eletrônica de transmissão de microestrutura típica de Y-TZP, mostrando a existência unicamente de grãos tetragonais.



Figura 4.12 - Micrografia eletrônica de transmissão de uma amostra de Y-TZP contendo 2 mol% ítria mostrando a região de grãos tetragonais e a região monoclínica próxima à borda da amostra.

A susceptibilidade à transformação tetragonal → monoclínica do Y-TZP também foi observada por microscopia eletrônica de transmissão. Pode ser visto na figura 4.13 maclas decorrentes da transformação de fase da zircônia que ocorre pela ação do feixe eletrônico concentrado do microscópio eletrônico de transmissão.



Figura 4.13 - Micrografia eletrônica de transmissão mostrando o início de formação de maclas em um grão tetragonal pela ação do feixe eletrônico concentrado.

Foi constatada a presença de fase amorfa apenas na amostra Z2Y-1500/5 como pode ser visto na Figura 4.14 (a e b), na qual se observa o arredondamento das bordas dos grãos e a presença de material amorfo determinado pela técnica de campo escuro a partir de

elétrons espalhados difusamente. É importante salientar que apenas nessa amostra foi detectada a presença de fase vítrea, levando a crer que pode ter havido contaminação durante o processamento que ocasionou localmente a formação da fase amorfa.

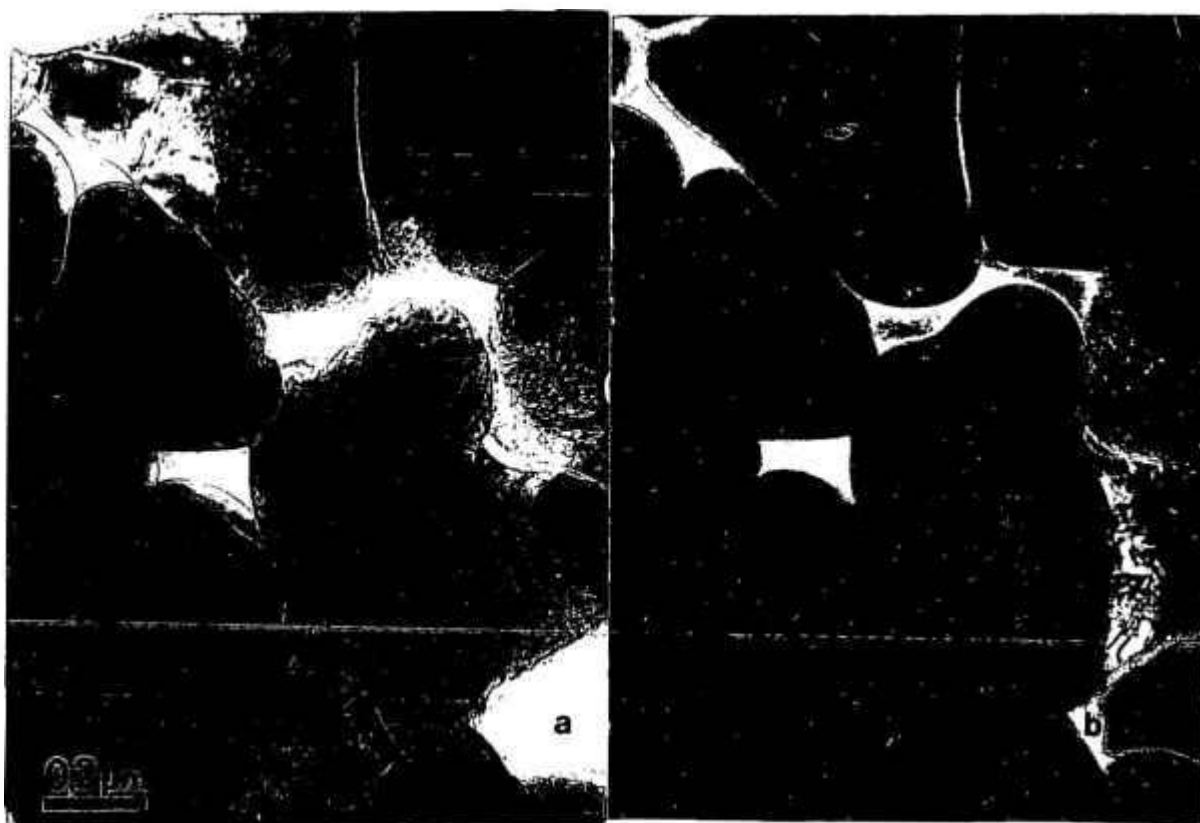


Figura 4.14 - Micrografia eletrônica de transmissão da amostra Z2Y-1500/5 em campo claro (a) e em campo escuro a partir de elétrons espalhados difusamente (b) evidenciando a presença de fase amorfa.

4.8- Dureza Vickers

Determinou-se a dureza Vickers das várias amostras de Y-TZP de acordo com o procedimento descrito no capítulo 3, sendo apresentados os resultados na tabela 4.X.

Observa-se que para as amostras contendo 3 mol% de ítria os valores de dureza Vickers são ligeiramente maiores que os dados para as amostras com 2 mol% de ítria, resultados estes em concordância com dados de literatura /46/. Além disso, parece haver a tendência de a dureza Vickers diminuir com o aumento do tamanho médio de grão, comportamento este mais acentuado para amostras com 3 %mol de ítria.

Tabela 4.X - Valores de dureza Vickers para as várias amostras de Y-TZP.

Amostra	$H_v \text{ (GN/m}^2\text{)}$
Z2Y-1400/1	$12,4 \pm 1,2$
Z3Y-1400/1	$13,6 \pm 1,3$
Z2Y-1450/1	$12,5 \pm 0,9$
Z3Y-1450/1	$13,9 \pm 2,7$
Z2Y-1500/1	$12,5 \pm 1,7$
Z3Y-1500/1	$13,3 \pm 1,1$
Z2Y-1500/3	$12,2 \pm 1,2$
Z3Y-1500/3	$12,9 \pm 1,1$
Z2Y-1500/5	$12,3 \pm 1,9$
Z3Y-1500/5	$12,7 \pm 1,1$

As figuras 4.15 e 4.16 são micrografias eletrônicas de varredura das impressões Vickers das amostras de Y-TZP com 2 e 3 mol% de ítria respectivamente após a realização do ensaio, mostrando a impressão e as trincas formadas a partir dos vértices da mesma.

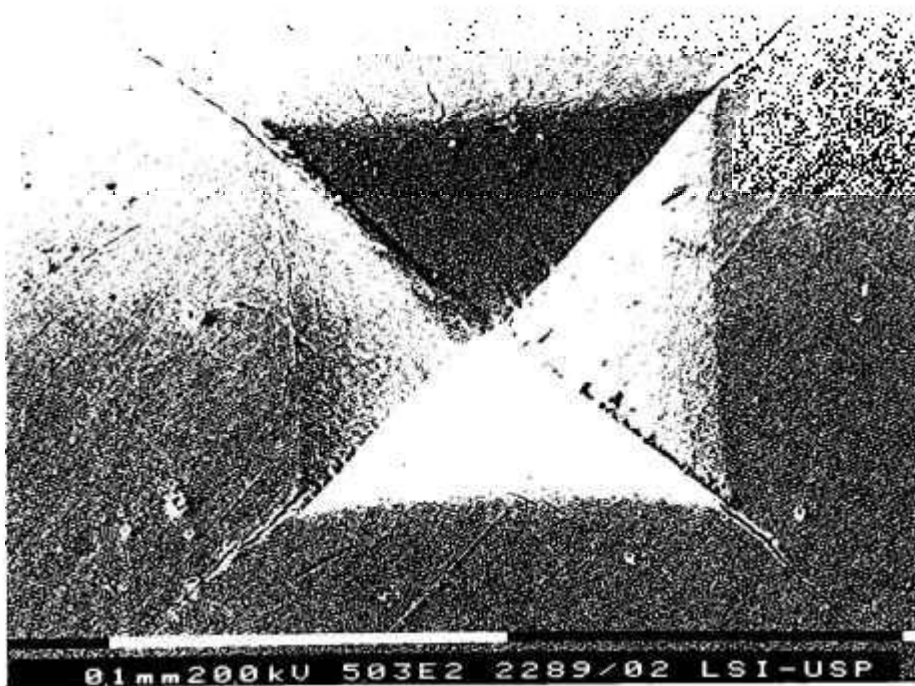


Figura 4.15 - Micrografia eletrônica de varredura de impressão Vickers em amostra Z2Y.



Figura 4.16 - Micrografia eletrônica de varredura de impressão Vickers em amostra Z3Y.

4.9- Determinação do tipo de trinca após ensaio de impressão Vickers

A figura 4.17 é uma micrografia eletrônica de varredura da amostra Z3Y-1500/1 do ensaio de impressão Vickers após polimento com pasta de diamante 1 μm . Esse procedimento é feito para a determinação do tipo de trinca que ocorre no ensaio de impressão Vickers, sendo que em ambos os casos verificou-se a ocorrência de trincas tipo Palmqvist. O aparecimento desse tipo de trincas em Y-TZP está descrito freqüentemente na literatura /62,63,65,67,68,75/.

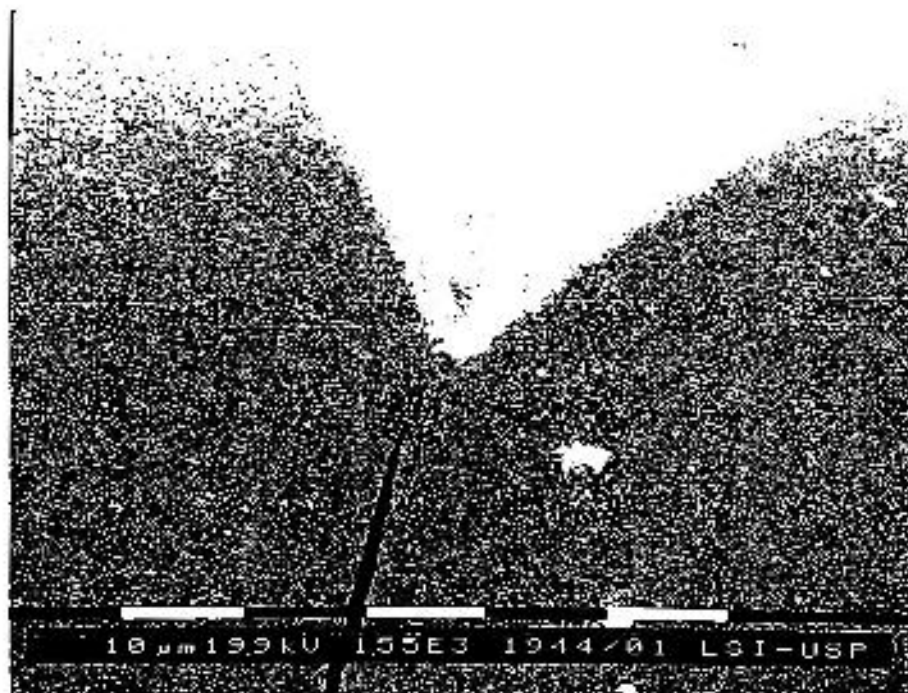


Figura 4.17 - Micrografia eletrônica de varredura de amostra com 3 mol% ítria após polimento da superfície contendo impressão Vickers.

4.10- Determinação do fator de intensidade de tensão crítica empregando os modelos que consideram trincas tipo Palmqvist

Na determinação do fator de intensidade de tensão crítica, K_{Ic} , para Y-TZP por impressão Vickers foram utilizadas as equações 3.21 a 3.24 do capítulo 3, que consideram a ocorrência de trincas Palmqvist. Foram aplicados os mesmos dados experimentais em todas as equações com o fim de se poder comparar esses modelos, sendo os resultados apresentados na tabela 4.XI.

Tabela 4.XI - Resultados de determinação do fator de intensidade de tensão crítica para os modelos de trincas tipo Palmqvist. Resultados de K_{Ic} em $MN/m^{3/2}$, sendo que aqueles indicados com um asterisco encontram-se fora do intervalo de validade da equação considerada.

AMOSTRA	NMH2	N	SWMC	L3
Z2Y-1400/1	$7,6 \pm 2,0$	$10,4^* \pm 2,6$	$8,8 \pm 2,2$	$12,2 \pm 7,1$
Z3Y-1400/1	$5,0 \pm 0,2$	$6,9 \pm 0,3$	$6,0 \pm 0,4$	$3,7 \pm 0,5$
Z2Y-1450/1	$9,3 \pm 2,6$	$12,9^* \pm 3,6$	$10,8 \pm 3,0$	$18,4 \pm 9,8$
Z3Y-1450/1	$5,4 \pm 0,9$	$7,5 \pm 1,3$	$6,6 \pm 1,5$	$4,8 \pm 2,6$
Z2Y-1500/1	$9,4 \pm 3,2$	$12,8^* \pm 4,3$	$11,0 \pm 4,0$	$18,1 \pm 10,9$
Z3Y-1500/1	$5,1 \pm 0,3$	$7,0 \pm 0,4$	$6,0 \pm 0,4$	$3,9 \pm 0,6$
Z2Y-1500/3	$10,2 \pm 2,3$	$14,0^* \pm 3,1$	$11,8 \pm 2,7$	$21,6 \pm 8,9$
Z3Y-1500/3	$5,4 \pm 0,8$	$7,4 \pm 1,1$	$6,4 \pm 1,1$	$4,9 \pm 2,4$
Z2Y-1500/5	$11,2 \pm 2,0$	$15,3^* \pm 2,7$	$12,9 \pm 2,8$	$25,1 \pm 6,9$
Z3Y-1500/5	$5,4 \pm 0,3$	$7,4 \pm 0,4$	$6,3 \pm 0,4$	$4,9 \pm 0,7$

Dos resultados de K_{Ic} que consideram modelos de trincas tipo Palmqvist observa-se que para as amostras com 2 mol% de ítria os resultados para três modelos (NMH2, N e SWMC) apresentam um aumento de cerca de 47% nos valores de K_{Ic} , porém para o modelo L3 observa-se um acréscimo sensível do K_{Ic} , atingindo mais de 100% com o aumento do tamanho médio de grão. As amostras com composição 3 mol% de ítria mostraram um aumento de 5 a 8% para os modelos NMH2, N e SWMC, enquanto que para o modelo L3 essa variação foi de 32%.

Os desvios padrões para as amostras com 2 mol% de estabilizante variaram de 2,0 a 10,9 MN/m^{3/2} e para as amostras de composição Z3Y foram de 0,2 a 2,6 MN/m^{3/2}. Comparou-se ainda as diferenças entre os valores de K_{Ic} calculados entre os vários métodos com os mesmos dados experimentais para a mesma amostra.

A tabela 4.XII apresenta as diferenças entre os modelos de trincas Palmqvist para as várias amostras de Y-TZP. Ocorre também uma grande variação dos resultados de K_{Ic} quando se utiliza modelos diferentes nos cálculos. Empregando-se o mesmo conjunto de dados experimentais de uma mesma amostra, observa-se que essa variação pode ser maior que 100%, como para a amostra Z2Y-1500/5. São fornecidos também as diferenças entre os quatro modelos anteriormente utilizados para as várias amostras de Y-TZP.

Tabela 4.XII - Diferenças entre os resultados obtidos a partir dos quatro modelos baseados em trincas Palmqvist para as diversas amostras de Y-TZP. São dados os maiores e os menores valores médios de K_{Ic} e a porcentagem de variação desses valores para a mesma amostra.

AMOSTRA	VALORES DE K_{Ic}	%
Z2Y-1400/1	7,6 < > 12,2	60
Z3Y-1400/1	3,7 < > 6,9	86
Z2Y-1500/1	9,4 < > 18,1	93
Z3Y-1500/1	3,9 < > 7,0	79
Z2Y-1500/5	11,2 < > 25,1	124
Z3Y-1500/5	4,9 < > 7,4	51

Uma característica interessante observada nos resultados de K_{Ic} para os modelos de trincas Palmqvist é que o modelo L3 fornece os maiores valores para as amostras Z2Y e os menores para as amostras Z3Y.

As figuras 4.18 e 4.19 são gráficos de fator de intensidade de tensão crítica em função do tamanho de grão para amostras de Y-TZP com 2 e 3 mol% de estabilizante respectivamente, considerando os modelos de trincas tipo Palmqvist. Pode-se observar claramente grande variação do K_{Ic} em função do aumento do tamanho de grão para as amostras Z2Y. Esse comportamento é bem menos acentuado para as amostras contendo 3 mol% de ítria, nas quais se verifica uma variação menos pronunciada da tenacidade com o processamento utilizado, mesmo a 1500°C por 5 horas, já que a quantidade elevada de estabilizante não permite facilmente a transformação de fase tetragonal → monoclinica para os tamanhos médios de grão observados. Esse comportamento é menos acentuado para as amostras com 2 mol% de ítria e é o esperado, visto que as amostras contendo menor quantidade de estabilizante são mais susceptíveis à transformação e conseqüentemente

impedem o movimento mais amplo das trincas produzidas pelo ensaio de impressão Vickers.

É importante salientar que as curvas foram obtidas por um programa de ajuste SAS e correspondem à melhor reta entre todos os pontos experimentais com a finalidade de mostrar a tendência de crescimento dessas retas, enquanto os dados fornecidos na tabela 4.XI correspondem apenas à média e ao desvio padrão. .

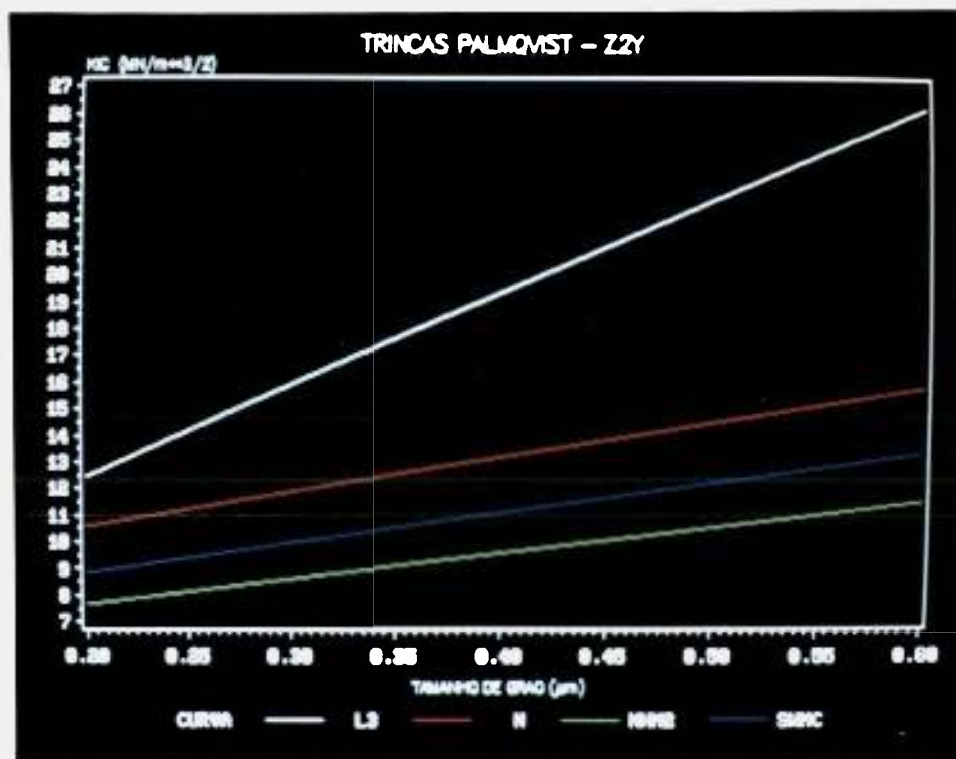


Figura 4.18 - Gráfico de K_{Ic} em função do tamanho médio de grão para as amostras Z2Y. Neste gráfico estão incluídos os dados das 4 equações que consideram trincas tipo Palmqvist.

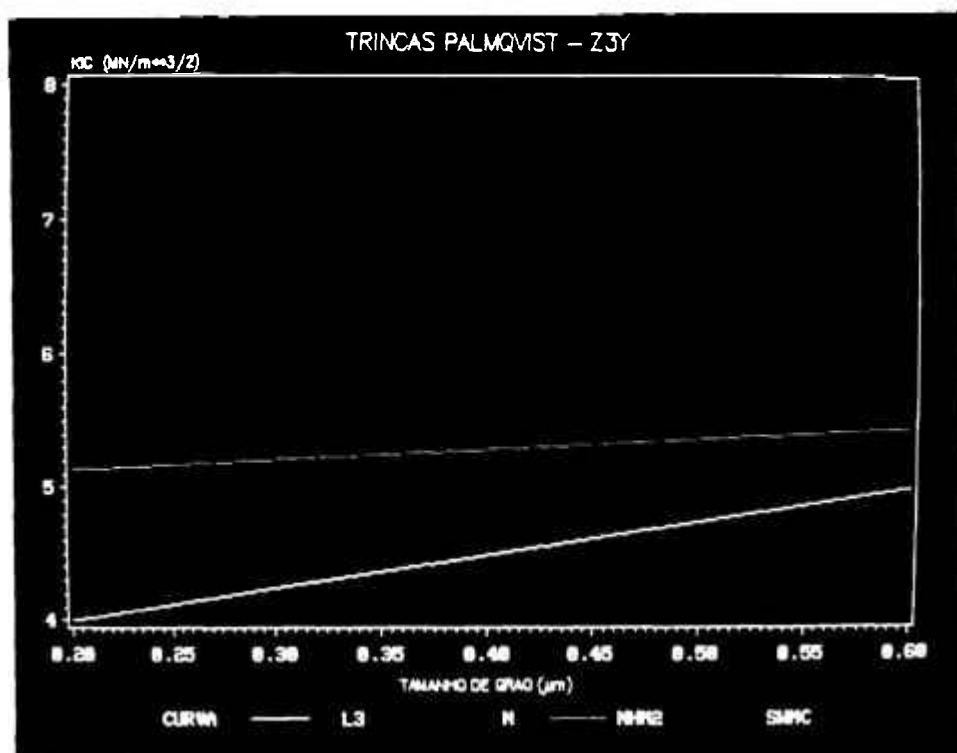


Figura 4.19 - Gráfico de K_{Ic} em função do tamanho médio de grão para as amostras Z3Y. Neste gráfico estão incluídos os dados das 4 equações que consideram trincas tipo Palmqvist.

4.11 - Determinação do fator de intensidade de tensão crítica empregando os modelos que consideram trincas radial / mediana.

Apesar de se ter determinado que o tipo de trinca que ocorre nas amostras de Y-TZP obtidas nas condições desse estudo são do

tipo Palmqvist, utilizou-se os 15 modelos de trincas radial/mediana para evidenciar assim a discrepância de resultados de K_{Ic} para os mesmos dados experimentais e alertar quanto ao emprego indistinto desses modelos para o cálculo do fator de intensidade de tensão crítica. Os resultados do cálculo do fator de intensidade de tensão crítica para os modelos de trincas radial/mediana encontram-se na tabela 4.XIII.

Do mesmo modo que foi feito para as trincas tipo Palmqvist, os resultados de fator de intensidade de tensão crítica para os modelos radial / mediana foram analisados para se determinar a variação do fator de intensidade de tensão crítica com as diferentes condições de processamento empregadas.

As amostras Z2Y apresentaram um aumento de 11 a 52% nos valores de K_{Ic} dependendo do modelo empregado, sendo que a grande maioria se situou ao redor de 50% de aumento. Um ponto importante a ser observado são os resultados decrescentes para as amostras com 2 mol% de ítria verificados apenas para o modelo MM1, os quais sofrem uma diminuição de aproximadamente 14% com o aumento do tamanho médio de grão, variando de 6,0 a 5,2 $\text{MN/m}^{3/2}$, fato não observado para nenhum outro modelo. As amostras com 3 mol% de ítria mostraram um aumento de 8 a 20% nos valores de K_{Ic} e inversamente ao observado para as amostras Z2Y, o modelo MM1 apresentou um leve crescimento nos valores calculados de até 8%.

Tabela 4.XIII - Resultados de determinação do fator de intensidade de tensão crítica utilizando modelos que consideram trincas tipo radial / mediana. Resultados de K_{Ic} em $MN/m^{3/2}$, sendo que aqueles resultados indicados com um asterisco encontram-se fora do intervalo de validade da equação considerada.

AMOSTRA	LS	LF	EW	EC	ED
Z2Y-1400/1	1,8 ± 0,2	5,0 ± 1,4	7,1 ± 1,5	8,1 ± 2,2	6,5 ± 0,6
Z3Y-1400/1	1,5 ± 0,1	2,8 ± 0,3	4,2 ± 0,5	4,5 ± 0,4	5,0 ± 0,3
Z2Y-1450/1	1,9 ± 0,2	6,4 ± 1,7	8,5 ± 1,6	10,2 ± 2,7	7,0 ± 0,7
Z3Y-1450/1	1,6 ± 0,2	3,3 ± 0,8	4,9 ± 1,2	5,2 ± 1,5	5,3 ± 0,5
Z2Y-1500/1	1,9 ± 0,3	6,3 ± 2,1	8,3 ± 2,0	10,1 ± 3,2	6,9 ± 0,9
Z3Y-1500/1	1,5 ± 0,1	3,9 ± 0,3	4,3 ± 0,7	4,6 ± 0,5	5,0 ± 0,4
Z2Y-1500/3	1,9 ± 0,2	6,9 ± 1,2	8,8 ± 1,2	11,1 ± 2,1	7,2 ± 0,6
Z3Y-1500/3	1,5 ± 0,2	3,2 ± 0,7	4,9 ± 0,9	5,1 ± 1,1	5,4 ± 0,4
Z2Y-1500/5	2,0 ± 0,3	7,6 ± 1,4	9,6 ± 1,4	12,3 ± 2,2	7,5 ± 0,5
Z3Y-1500/5	1,5 ± 0,1	3,2 ± 0,3	5,0 ± 0,5	5,1 ± 0,5	5,4 ± 0,3

AMOSTRA	B	LEM	ACLM	NMH1	JL
Z2Y-1400/1	$6,7 \pm 0,8$	$5,5 \pm 1,6$	$6,3 \pm 1,8$	$10,1^* \pm 2,9$	$10,7 \pm 3,2$
Z3Y-1400/1	$5,1 \pm 0,3$	$2,9 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,3$	$5,4 \pm 0,5$	$5,6 \pm 0,5$
Z2Y-1450/1	$7,4 \pm 0,8$	$6,9 \pm 1,8$	$7,8 \pm 2,1$	$12,7^* \pm 3,4$	$13,6 \pm 3,8$
Z3Y-1450/1	$5,4 \pm 0,5$	$3,3 \pm 0,8$	$3,8 \pm 0,9$	$6,2 \pm 1,5$	$6,5 \pm 1,7$
Z2Y-1500/1	$7,4 \pm 1,1$	$6,7 \pm 1,8$	$7,7 \pm 2,2$	$12,4^* \pm 3,6$	$13,3 \pm 4,0$
Z3Y-1500/1	$5,2 \pm 0,3$	$3,0 \pm 0,3$	$3,5 \pm 0,4$	$5,6 \pm 0,6$	$5,8 \pm 0,6$
Z2Y-1500/3	$7,7 \pm 0,7$	$7,5 \pm 1,4$	$8,6 \pm 1,6$	$13,8^* \pm 2,5$	$14,9 \pm 2,8$
Z3Y-1500/3	$5,5 \pm 0,5$	$3,4 \pm 0,7$	$3,9 \pm 0,8$	$6,3 \pm 1,3$	$6,5 \pm 1,4$
Z2Y-1500/5	$8,1 \pm 0,6$	$8,2 \pm 1,0$	$9,5 \pm 1,2$	$15,2^* \pm 2,0$	$16,3 \pm 2,2$
Z3Y-1500/5	$5,5 \pm 0,3$	$3,4 \pm 0,3$	$3,9 \pm 0,4$	$6,3^* \pm 0,6$	$6,6 \pm 0,6$

AMOSTRA	MM1	MM2	L1	L2	T
Z2Y-1400/1	$6,0 \pm 0,6$	$6,4^* \pm 1,5$	$6,2 \pm 1,8$	$6,7 \pm 1,9$	$7,0 \pm 2,0$
Z3Y-1400/1	$3,9 \pm 0,4$	$3,9^* \pm 0,4$	$3,2 \pm 0,3$	$3,6 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,3$
Z2Y-1450/1	$5,4 \pm 0,6$	$7,5^* \pm 1,6$	$7,8 \pm 2,0$	$8,5 \pm 2,3$	$8,8 \pm 2,4$
Z3Y-1450/1	$3,9 \pm 0,5$	$4,2^* \pm 0,9$	$3,7 \pm 0,8$	$4,1 \pm 1,0$	$4,4 \pm 1,1$
Z2Y-1500/1	$5,2 \pm 0,5$	$7,3^* \pm 1,3$	$6,5 \pm 2,1$	$8,3 \pm 2,4$	$8,7 \pm 2,6$
Z3Y-1500/1	$4,0 \pm 0,3$	$4,0^* \pm 0,4$	$3,4 \pm 0,4$	$3,7 \pm 0,4$	$3,9 \pm 0,4$
Z2Y-1500/3	$5,6 \pm 0,5$	$8,2^* \pm 1,2$	$8,5 \pm 1,5$	$9,2 \pm 1,7$	$9,6 \pm 1,6$
Z3Y-1500/3	$4,1 \pm 0,3$	$4,4^* \pm 0,6$	$3,8 \pm 0,7$	$4,2 \pm 0,9$	$4,4 \pm 0,9$
Z2Y-1500/5	$5,8 \pm 0,5$	$8,6^* \pm 0,9$	$9,4 \pm 1,0$	$10,2 \pm 1,3$	$10,1 \pm 1,6$
Z3Y-1500/5	$4,2 \pm 0,3$	$4,5^* \pm 0,4$	$3,8 \pm 0,4$	$4,2 \pm 0,4$	$4,4 \pm 0,4$

Em relação aos desvios padrões para os resultados de K_{Ic} para os modelos de trincas radial / mediana verificou-se que para as amostras com 2 mol% de ítria o desvio padrão variou de 0,2 a 4,0 $MN/m^{3/2}$ e para as amostras Z3Y esse intervalo foi de 0,1 a 1,7 $MN/m^{3/2}$. Comparou-se ainda as diferenças entre os resultados de todos os modelos de trincas radial / mediana para a mesma amostra, sendo os resultados apresentados na tabela 4.XIV.

Tabela 4.XIV - Diferenças entre os resultados obtidos a partir dos modelos baseados em trincas radial / mediana para as diversas amostras de Y-TZP, sendo dados os maiores e os menores valores médios de K_{Ic} e a porcentagem de variação desses valores para a mesma amostra.

AMOSTRA	VALORES DE K_{Ic}	%
Z2Y-1400/1	1,8 < > 10,7	494
Z3Y-1400/1	1,5 < > 5,6	273
Z2Y-1500/1	1,9 < > 13,3	600
Z3Y-1500/1	1,5 < > 5,8	287
Z2Y-1500/5	2,0 < > 16,3	715
Z3Y-1500/5	1,5 < > 6,6	340

Os dados da tabela 4.XIII são apresentados nas figuras 4.20 e 4.21, para melhor visualização da variação desse parâmetro com o aumento do tamanho de grão. De uma maneira idêntica à usada no cálculo do K_{Ic} para os modelos de trincas Palmqvist, os dados foram tratados estatisticamente pelo programa SAS e os gráficos pelo SAS-GRAPH.

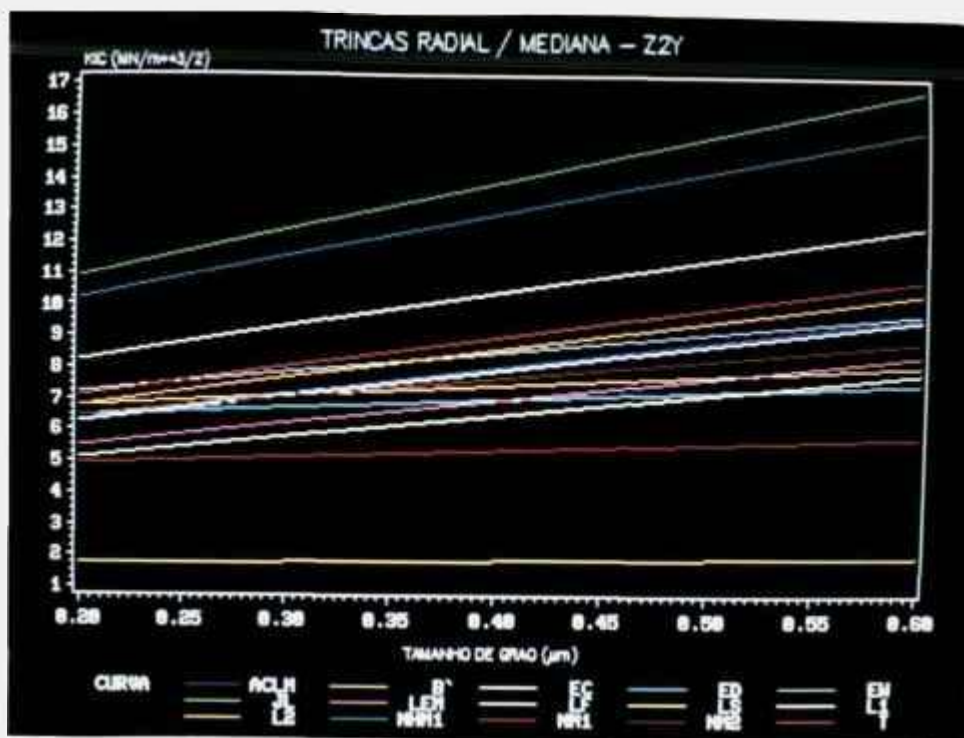


Figura 4.20 - Gráfico de K_{Ic} em função do tamanho médio de grão para as amostras Z2Y. Neste gráfico estão incluídas as 15 equações que consideram trincas tipo radial / mediana.

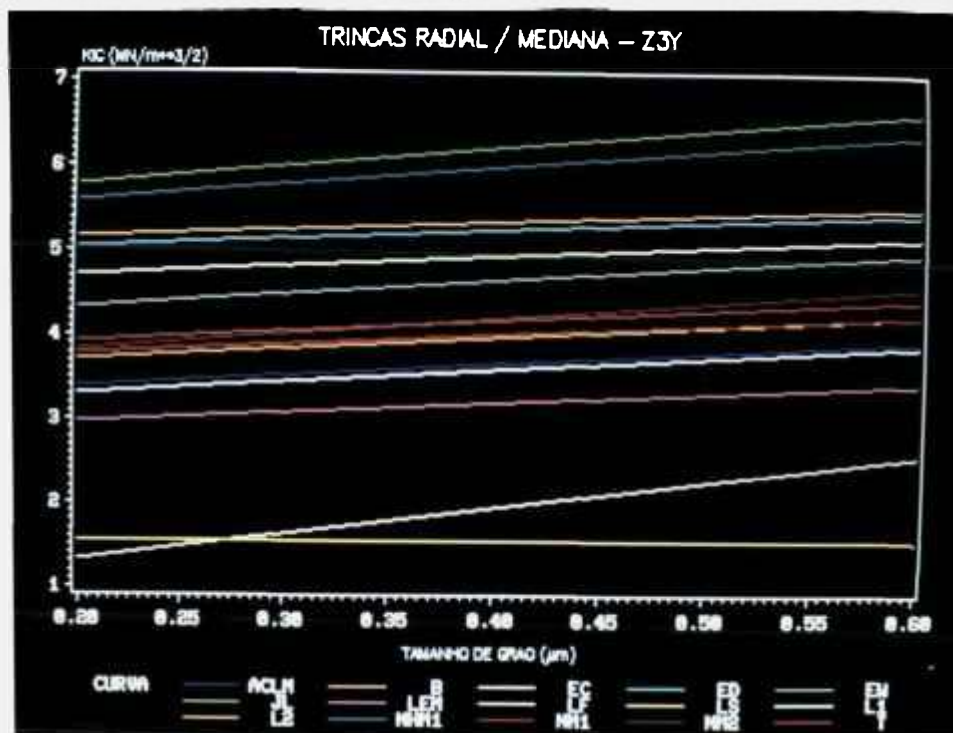


Figura 4.21 - Gráfico de K_{Ic} em função do tamanho médio de grão para as amostras Z3Y. Neste gráfico estão incluídas as 15 equações que consideram trincas tipo radial / mediana.

Comportamento semelhante ao observado nos resultados do fator de intensidade de tensão crítica assumindo os modelos de trincas Palmqvist foi verificado para os modelos de trincas radial / mediana. As amostras de composição 2 mol% de ítria apresentaram uma acentuada elevação do K_{Ic} com o crescimento do tamanho de grão, sendo que as amostras Z3Y apresentaram pequena elevação desse parâmetro. Os resultados de K_{Ic} por impressão Vickers tanto para os modelos de trincas Palmqvist quanto para as trincas radial / mediana são compatíveis com dados encontrados na literatura /46/.

4.12- Análise do comportamento das trincas produzidas no ensaio de impressão Vickers para determinação do K_{Ic} .

As figuras 4.22 e 4.23 são micrografias eletrônicas de varredura de impressões Vickers das amostras Z2Y-1500/1 e Z3Y-1500/1 respectivamente, evidenciando o comportamento de propagação das trincas. Observou-se que nas amostras contendo 2 mol% de ítria as trincas produzidas no ensaio são de menores dimensões do que as produzidas nas amostras Z3Y e normalmente não se movimentam em linha reta, como as de 3 mol% de ítria. Além disso para as amostras Z2Y é freqüente observar trincas saindo das regiões adjacentes ao vértice da impressão. Esse comportamento gera imprecisões quanto à exata medição do comprimento das trincas, visto ter sido computada no cálculo do K_{Ic} apenas a distância entre o vértice da impressão e a ponta da trinca. Uma outra característica observada é a propagação intergranular das trincas para as amostras das duas composições estudadas.

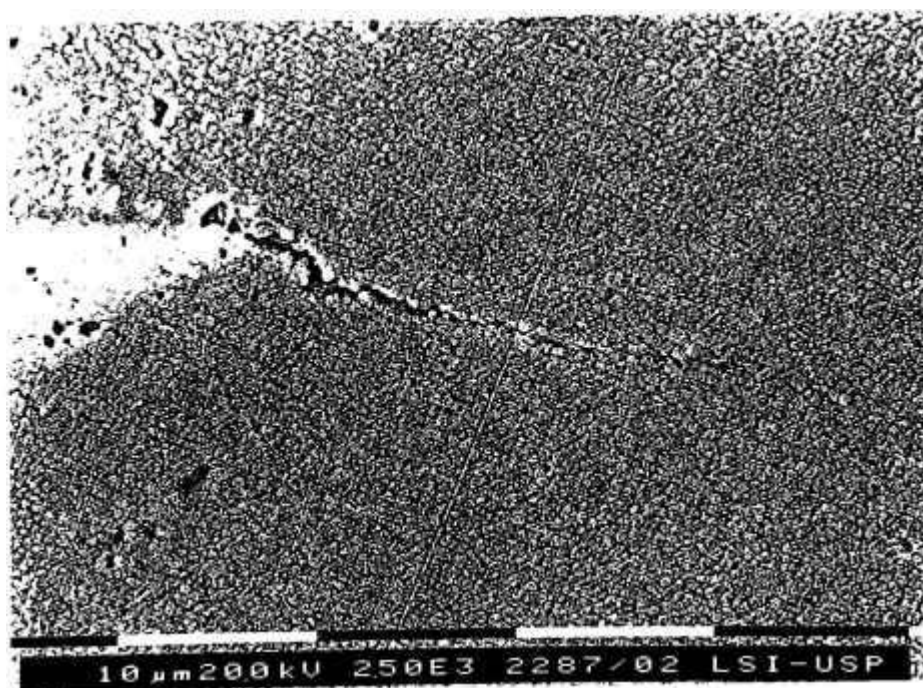


Figura 4.22 -Micrografia eletrônica de varredura de impressão Vickers de amostra contendo 2 mol% de ítria evidenciando o percurso não linear da trinca produzida no ensaio.

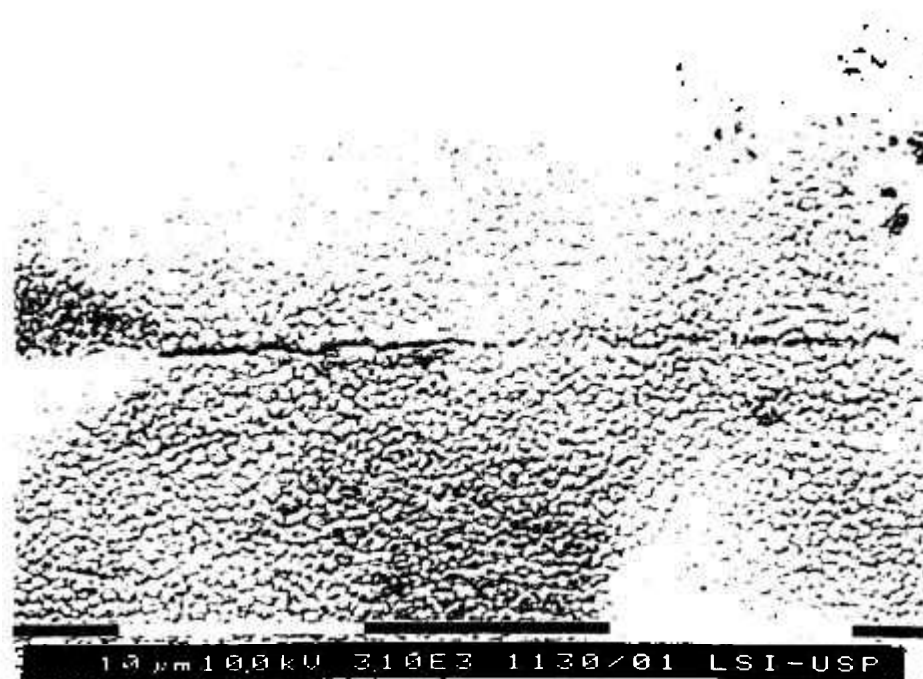


Figura 4.23 - Micrografia eletrônica de varredura de uma impressão Vickers de amostra contendo 3 mol% de ítria mostrando o percurso das trincas produzidas no ensaio.

4.13- Determinação do K_{Ic} pelo método da barra entalhada

Para este ensaio empregou-se apenas a condição de sinterização de 1500°C por 1 hora. Os resultados da determinação da densidade a verde, densidade hidrostática das barras sinterizadas e porcentagem da densidade teórica encontram-se na tabela 4.XV.

Tabela 4.XV - Resultados de densidade a verde (ρ_v), densidade hidrostática após sinterização (ρ_h), ambas em g/cm³ e porcentagem da densidade teórica ($\% \rho_t$) das barras para ensaio de tenacidade à fratura com 2 e 3 mol% de ítria sinterizadas a 1500°C por 1 hora. Para cada amostra foram feitos dois ensaios denominados de a e b.

Amostra	ρ_v	ρ_h	$\% \rho_t$	K_{Ic}	
				a	b
Z2Y-1500/1					
A	2,70	5,94	97,3	12,5	11,1
B	2,69	5,94	97,3	11,2	13,8
C	2,60	5,96	97,6	12,2	11,2
D	2,72	5,95	97,4	13,2	13,6
Z3Y-1500/1					
1	—	6,00	98,6	7,9	8,2
2	2,70	6,00	98,6	9,4	8,5
3	2,69	5,88	96,7	6,8	6,7
4	2,70	5,92	97,3	8,2	9,0

Pode-se observar que algumas amostras apresentaram valores de até aproximadamente 97% da densidade teórica, indicando menor densificação na sinterização em relação às pastilhas utilizadas para a caracterização microestrutural e para o ensaio de fator de

intensidade de tensão crítica pelo método de impressão Vickers, originada provavelmente de problemas na etapa de compactação. A tabela 4.XVI apresenta os resultados de K_{Ic} pelo método da barra entalhada para as amostras Z2Y-1500/1 e Z3Y-1500/1.

Tabela 4.XVI. - Resultados de fator de intensidade de tensão crítica K_{Ic} em $MN/m^{3/2}$ pelo método da barra entalhada para as amostras Z2Y-1500/1 e Z3Y-1500/1 e o desvio padrão.

AMOSTRA	K_{Ic} ($MN/m^{3/2}$)
Z2Y-1500/1	Valor Médio 12,35
	Desvio Padrão 1,11
Z3Y-1500/1	Valor Médio 8,09
	Desvio Padrão 0,95

4.14 - Comparação entre K_{Ic} barra entalhada e K_{Ic} Vickers.

Como foram ensaiadas pelo método da barra entalhada apenas as amostras sinterizadas a $1500^{\circ}C$ por 1 hora para ambas as composições, e como foi determinado previamente que o ensaio de impressão Vickers produz trincas tipo Palmqvist, comparou-se a média dos resultados de K_{Ic} por impressão Vickers (tabela 4.XI) com a média dos resultados de K_{Ic} pelo método da barra entalhada. Nessa comparação foram considerados os resultados de tenacidade pela barra entalhada

obtidos com 4 pontos, pretendendo-se assim estabelecer um procedimento comparativo entre resultados experimentais, mesmo se sabendo que nenhum dos métodos de medida do K_{Ic} é absoluto. Os resultados dessa comparação encontram-se na tabela 4.XVII.

Tabela 4.XVII- Resultados comparativos de K_{Ic} pelo método da barra entalhada e os obtidos pelo método de impressão Vickers utilizando modelos de trincas Palmqvist.

MÉTODO	Z2Y-1500/1	Z3Y-1500/1
	K_{Ic} Vic/ K_{Ic} 4p	K_{Ic} Vic/ K_{Ic} 4p
NMH2	0,76	0,63
N	(1,04)	0,87
SWMC	0,89	0,74
L3	1,47	0,48

Pode-se observar que dos quatro modelos que consideram a ocorrência de trincas tipo Palmqvist aquele que se aproxima mais dos resultados de tenacidade por barra entalhada tanto para as amostras Z2Y quanto para Z3Y é o modelo N proposto por Niihara /67/. Porém como pode ser visto na tabela 4.XVI o valor obtido da relação do comprimento total da trinca e do comprimento da meia diagonal da impressão (l/a) para a amostra Z2Y está fora do intervalo de validade de 1 e 2,5 da equação 3.22. Na tabela 4.XVIII encontram-se os resultados de l/a para as amostras sinterizadas a 1500°C por 1 hora.

Tabela 4.XVIII- Resultados da relação entre comprimento da trinca (l) e comprimento da meia diagonal (a) da impressão Vickers.

AMOSTRA	l / a
Z2Y-1500/1	0,65 $\pm$ 0,37
Z3Y-1500/1	1,70 $\pm$ 0,24

Assim para as amostras Z2Y o modelo de medição do fator de intensidade de tensão crítica por impressão Vickers para trincas tipo Palmqvist que mais se aproxima dos valores de tenacidade pelo método da barra entalhada é o modelo proposto por Shetty, Wright, Mincer e Clauer - SWMC /68/ (equação 3.23), enquanto que para as amostras com 3 mol% de ítria o modelo mais adequado é o proposto por Niihara - N /67/ (equação 3.22).

4.15 - Determinação da resistência mecânica à flexão.

Para a determinação da resistência mecânica à flexão amostras na forma de barras com composição 2 e 3 mol% de ítria foram sinterizadas a 1400°C por 1 hora e a 1500°C por 1 e 5 horas. Na tabela 4.XIX encontram-se os resultados de densidade a verde, densidade das amostras sinterizadas determinadas pelo método hidrostático e a porcentagem da densidade teórica das barras, podendo-se observar a elevada densificação de todas as amostras.

Tabela 4.XIX - Densidade a verde (ρ_v) e após a sinterização (ρ_h) em g/cm³ e porcentagem da densidade teórica ($\% \rho_t$) de amostras de Y-TZP.

AMOSTRA	ρ_v	ρ_h	$\% \rho_t$	AMOSTRA	ρ_v	ρ_h	$\% \rho_t$
Z2Y-1400/1				Z3Y-1400/1			
A'	2,66	6,05	99,1	1'	2,34	6,06	99,6
B'	2,59	6,04	98,9	2'	2,52	6,05	99,5
C'	2,60	6,04	98,9	3'	2,53	6,06	99,6
D'	2,32	6,06	99,2	4'	2,32	6,05	99,5
E'	2,61	6,03	98,7	5'	2,33	6,05	99,5
Z2Y-1500/1				Z3Y-1500/1			
F'	2,88	6,06	99,2	6'	2,74	6,04	99,3
G'	2,61	6,04	98,9	7'	2,74	6,03	99,1
H'	2,56	6,09	99,7	8'	2,86	6,02	99,0
I'	2,54	6,09	99,7	9'	2,85	6,02	99,0
Z2Y-1500/5				Z3Y-1500/5			
K'	2,68	6,07	99,4	10'	2,61	6,07	99,8
L'	2,58	6,08	99,6	11'	2,57	6,06	99,6
M'	2,66	6,07	99,4	12'	2,50	6,08	99,9
N'	2,60	6,08	99,6	13'	2,30	6,06	99,6
O'	2,59	6,07	99,4	14'	2,56	6,09	99,9
P'	2,54	6,07	99,4	15'	2,38	6,07	99,8

A tabela 4.XXa fornece os resultados de módulo de ruptura à flexão - MRF - das amostras de composição 2 mol% de ítria e na tabela 4.XXb constam os resultados para amostras Z3Y. São dados a largura (l) e espessura (e) dos corpos de prova em mm, a carga de ruptura ($Q_{\max}$) em MPa, a tensão máxima de ruptura ($\sigma_{\max}$) e a tensão média ($\bar{\sigma}$) ambas em MPa/m² e o desvio padrão (s). As amostras são identificadas pela letra ou número de acordo com a nomenclatura da tabela 4.XIX, sendo feitos dois ensaios : A e B.

Tabela 4.XXa - Resultados de MRF para amostras Z2Y

AMOSTRA	l	e	Q _{máx}	σ _{máx}	$\bar{\sigma}$	s
Z2Y-1400/1					657,5	69,8
A'A	6,67	3,34	276	746,2		
A'B	6,67	3,34	273	656,2		
B'A	6,61	3,33	226	635,2		
B'B	6,61	3,33	187	525,6		
C'A	6,71	3,34	241	663,3		
C'B	6,71	3,34	239	657,8		
D'A	6,72	3,32	220	611,9		
D'B	6,72	3,32	227	603,5		
E'A	6,71	3,34	264	726,6		
E'B	6,71	3,32	272	748,6		
Z2Y-1500/1					744,4	99,0
F'A	6,68	3,2	252	740,3		
F'B	6,68	3,2	230	675,7		
G'A	6,66	3,2	197	584,1		
G'A	6,68	3,2	257	755,0		
H'A	6,66	3,2	235	709,9		
H'B	6,66	3,2	242	731,0		
I'A	6,67	3,2	300	882,7		
I'B	6,67	3,2	298	876,8		
Z2Y-1500/5					709,1	50,0
K'A	6,62	2,8	197	754,8		
K'B	6,62	2,8	195	747,1		
L'A	6,71	2,8	178	677,6		
L'B	6,71	2,8	187	711,8		
M'A	6,70	2,7	177	714,0		
M'B	6,70	2,7	189	761,3		
N'A	6,67	2,8	172	659,8		
N'B	6,67	2,8	169	647,2		
O'A	6,69	2,8	212	798,1		
O'B	6,69	2,8	171	646,4		
P'A	6,70	2,8	191	724,6		
P'B	6,70	2,8	176	666,2		

Tabela 4.XXb- Resultados de MRF para amostras Z3Y

AMOSTRA	l	e	$Q_{máx}$	$\sigma_{máx}$	$\bar{\sigma}$	s
Z3Y-1400/1					613,1	71,5
1'A	6,88	2,81	176	665,9		
1'B	6,88	2,81	167	633,3		
2'A	6,87	2,82	151	569,8		
2'B	6,87	2,82	133	502,6		
3'A	6,88	2,82	180	678,9		
3'B	6,88	2,82	169	637,5		
4'A	6,88	2,82	176	663,1		
4'B	6,88	2,82	178	668,7		
5'B	6,88	2,80	130	498,4		
Z3Y-1500/1					737,0	50,9
6'A	7,10	2,70	220	688,6		
6'B	7,10	2,70	255	798,7		
7'A	7,15	2,40	184	717,6		
7'B	7,15	2,40	173	674,7		
8'A	7,10	3,20	365	812,6		
8'B	7,10	3,20	340	757,0		
9'A	7,15	2,10	136	698,2		
9'B	7,15	2,10	146	749,0		
Z3Y-1500/5					701,1	63,8
10'A	6,74	3,18	224	677,0		
10'B	6,74	3,18	233	704,2		
11'A	6,73	3,24	246	713,3		
11'B	6,73	3,24	252	734,8		
12'A	6,73	3,23	186	545,4		
12'B	6,73	3,23	236	692,4		
13'A	6,76	3,24	229	664,8		
13'B	6,76	3,24	286	830,3		
14'A	6,71	3,17	234	714,9		
14'B	6,71	3,17	233	711,9		
15'A	6,74	3,23	241	706,1		
15'B	6,74	3,23	245	717,8		

A figura 4.24 é um gráfico de módulo de ruptura à flexão (MPa) em função do tamanho de grão (μm) para as amostras com composições 2 e 3 mol% de estabilizante sinterizadas a 1400°C por 1 hora e a 1500°C por 1 e 5 horas, sendo indicados as médias e os desvios padrões das determinações.

RESISTÊNCIA MECÂNICA À FLEXÃO (MPa)

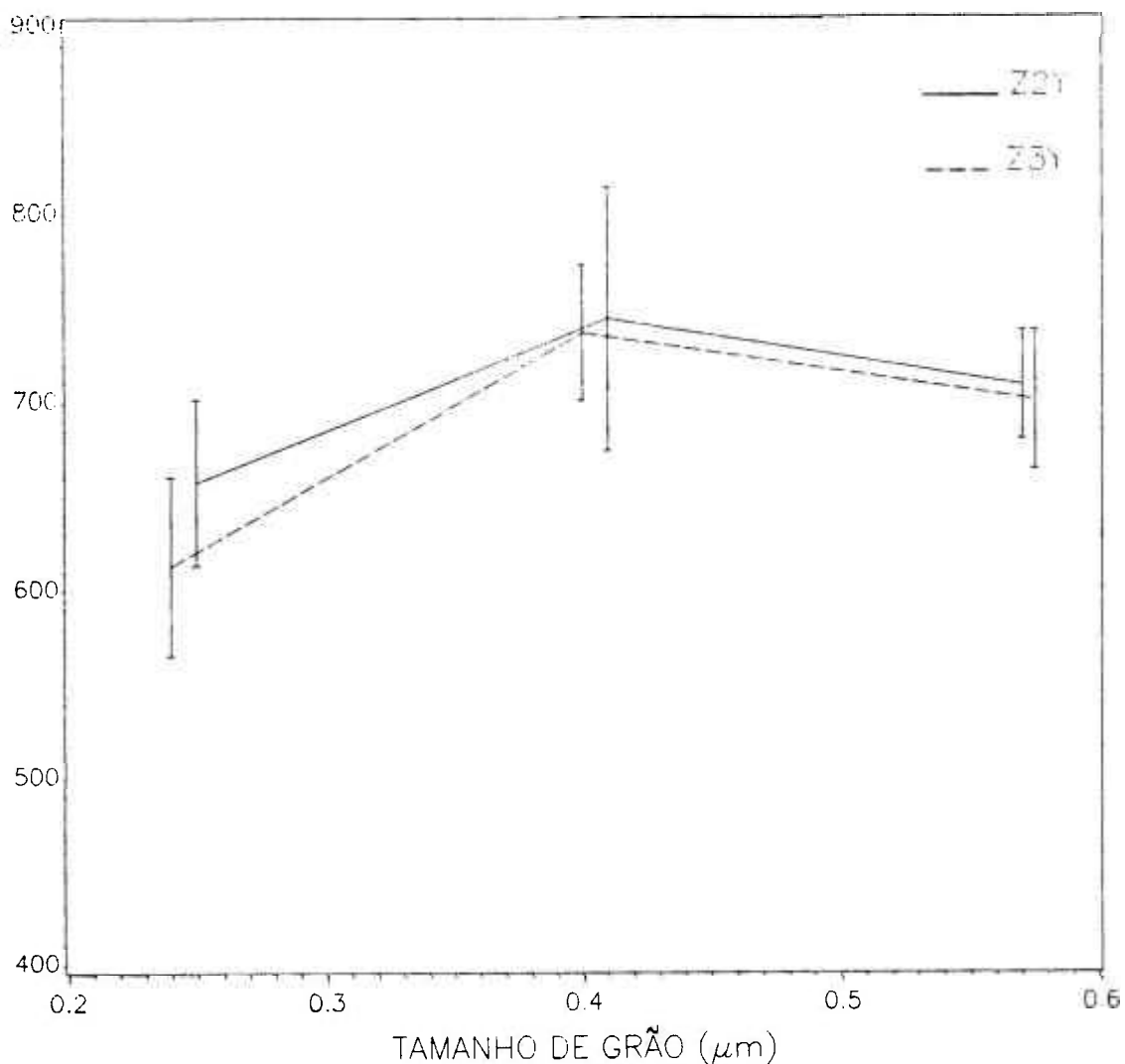


Figura 4.24 - Gráfico de módulo de ruptura à flexão em função do tamanho de grão para amostras Z2Y e Z3Y. Para efeito de melhor visualização do gráfico o valor do tamanho de grão da amostra Z3Y-1500/5 foi deslocado.

Os resultados de resistência mecânica à flexão para as amostras de ambas as composições mostraram crescimento desses valores até o tamanho médio de grão de 0,40 μm , observando-se para tamanhos de grão maiores um leve decréscimo da resistência mecânica. Considerando-se as mesmas condições de sinterização não se constatou diferença significativa dos valores do módulo de ruptura à flexão em

função da composição das amostras ensaiadas, além disso a condição de sinterização de 1500°C por 1 hora mostrou ser aquela que fornece os maiores valores de resistência mecânica a flexão.

4.16- Determinação de fase tetragonal nas superfícies como sinterizada, polida, retificada e fraturada por difratometria de raios X.

O acompanhamento da variação da porcentagem de fase tetragonal nas superfícies sinterizadas, polidas, retificadas e fraturadas das barras de Y-TZP utilizadas no ensaio de resistência mecânica à flexão foi feito por difratometria de raios X, sendo os resultados fornecidos na tabela 4.XXI e na figura 4.25.

Tabela 4.XXI- Resultados de difratometria de raios X para a determinação da porcentagem de fase tetragonal nas superfícies sinterizadas (T_S), polidas (T_P), retificadas (T_R) e fraturadas (T_F) das amostras de Y-TZP.

AMOSTRA	% T_S	% T_P	% T_R	% T_F
Z2Y-1400/1	92 $\pm$ 1	100	84 $\pm$ 1	67 $\pm$ 2
Z3Y-1400/1	97 $\pm$ 2	100	95 $\pm$ 1	85 $\pm$ 6
Z2Y-1500/1	86 $\pm$ 3	100	82 $\pm$ 2	56 $\pm$ 4
Z3Y-1500/1	96 $\pm$ 2	100	95 $\pm$ 1	87 $\pm$ 7
Z2Y-1500/5	49 $\pm$ 12	100	78 $\pm$ 1	47 $\pm$ 5
Z3Y-1500/5	91 $\pm$ 1	100	90 $\pm$ 1	68 $\pm$ 5

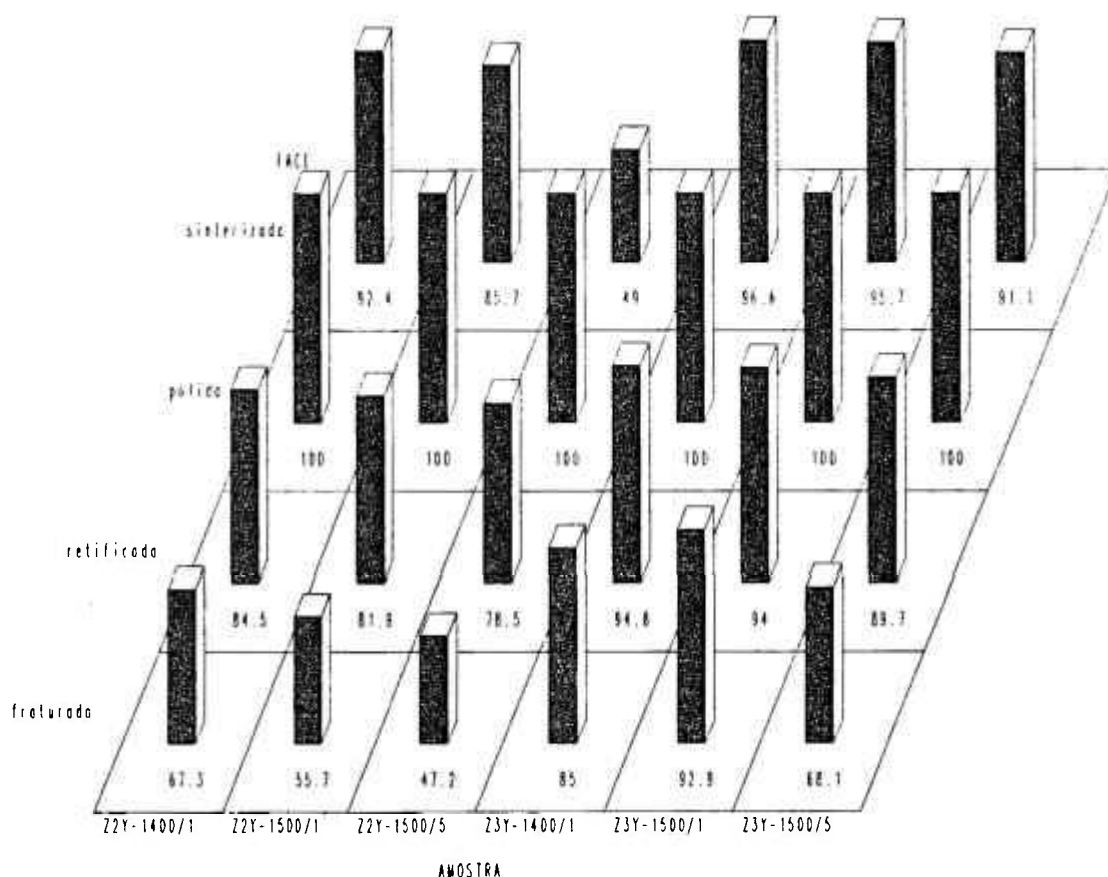


Figura 4.25 - Gráfico da porcentagem de fase tetragonal nas faces sinterizada, polida, retificada e fraturada.

Dos resultados de porcentagem de fase tetragonal após a sinterização observa-se que as amostras com 2 mol% de estabilizante apresentam decréscimo na quantidade de fase tetragonal até o valor de 49% para a amostra sinterizada a 1500°C por 5 horas. Isto se deve ao

elevado tamanho de grão (tabela 4.IX) atingido para essa condição de sinterização, porém para as amostras contendo 3 mol% de ítria esse comportamento não é observado, pois a quantidade de estabilizante é suficientemente alta para permitir a retenção de fase tetragonal para os tamanhos médios de grãos observados. Essa porcentagem de fase monoclinica presente em todas as amostras após a sinterização decresce até 0 % após o polimento das mesmas com pasta de diamante mostrando mais uma vez que a transformação no resfriamento ocorre apenas em uma fina camada superficial, concordando com os resultados apresentados no item 4.6.

A retífica das barras com rebolo diamantado causa transformação tetragonal → monoclinica na superfície das amostras de Y-TZP, sendo mais evidente naquelas contendo menor quantidade de estabilizante.

A determinação da porcentagem de fase tetragonal nas superfícies fraturadas das barras após o ensaio de ruptura à flexão mostra a maior susceptibilidade à transformação das amostras com 2 mol% de ítria atingindo até 53% de fase monoclinica nas amostras sinterizadas a 1500°C por 5 horas. Verifica-se também uma queda na quantidade de fase tetragonal nas superfícies fraturadas das amostras com 3 mol% de ítria, porém esse decréscimo é muito menos pronunciado do que nas amostras Z2Y independentemente das condições de sinterização.

4.17 - Estabilidade sob feixe neutrônico

O objetivo fundamental do estudo da estabilidade do Y-TZP sob feixe neutrônico é se determinar a estabilidade de fases, ou

seja a retenção da fase tetragonal, e deste modo avaliar a possibilidade de utilização desse material em reatores nucleares como elementos estruturais. A amostra Z3Y-1500/1 foi seccionada em seis corpos de prova que foram submetidos à irradiação com nêutrons térmicos por diversos períodos de tempo para verificação da ocorrência de transformação tetragonal → monoclínica. A determinação da porcentagem de fase tetragonal foi feita por difratometria de raios X para os corpos de prova antes de sua introdução no reator IEA - R1 do IPEN sob feixe neutrônico instantâneo de $5 \cdot 10^{12}$ n/cm²s e após irradiação por períodos de 08, 40, 160 e 200 horas, ou seja sob fluxos integrados de nêutrons de $1,4 \cdot 10^{17}$, $7,2 \cdot 10^{17}$, $2,9 \cdot 10^{18}$ e $3,6 \cdot 10^{18}$ n/cm². Os resultados de porcentagem de fase tetragonal em função do tempo de irradiação encontram-se na tabela 4.XXII.

Tabela 4.XXII - Resultados de determinação de fase tetragonal (%T) no Y-TZP irradiado em diferentes períodos de tempo sob fluxo de nêutrons térmicos.

AM	00 h %	08 h %	40 h %	160 h %	200 h %
1	100	91 ± 1	90 ± 1	95 ± 0,2	90 ± 5
2	100	93 ± 0,3	87 ± 1		
3	93 ± 1	84 ± 1			
4	100	90 ± 0,3			
5	94 ± 2	93 ± 1			
6	86 ± 1	87 ± 0,3			

Observa-se que amostras que iniciaram o estudo com 100% de fase tetragonal tiveram um decréscimo de em média 10% após 8 horas

de irradiação, porém para tempos superiores a este não se verificou variação sensível da quantidade de fase tetragonal, indicando grande estabilidade dessa fase sob feixe neutrônico. Uma outra característica observada apresentada pelas amostras de números 3, 5 e 6 é que ao serem introduzidas no reator apresentavam porcentagem de fase tetragonal de 93, 94 e 86% em volume respectivamente e apenas a de número 3 mostrou queda na quantidade de fase tetragonal.

5 - CONCLUSÕES

No estudo da influência da microestrutura na tenacidade à fratura e resistência à flexão da Y-TZP com adições de ítria chegou-se às conclusões listadas a seguir.

1 - As amostras obtidas para todas as condições utilizadas apresentaram elevada densificação, alta quantidade de fase tetragonal, distribuição normal de tamanho de grãos, crescimento equiaxial de grãos e ausência de fase cúbica.

2 - Os resultados de dureza Vickers mostram valores maiores para as amostras de composição 3 mol% de ítria em relação àquelas contendo 2 mol% de estabilizante. Além disso parece haver leve tendência de a dureza Vickers diminuir com o aumento do tamanho de grão, comportamento este mais acentuado para amostras com 3 mol% de ítria.

3 - As trincas produzidas no ensaio de impressão Vickers apresentaram comportamento distinto para os dois materiais estudados, nas amostras Z2Y as trincas partem dos vértices da impressão apresentando um acentuado encurvamento, já para as amostras com 3 mol% de ítria as

trincas se movimentam em uma trajetória retílinea. Após o polimento das amostras ensaiadas determinou-se que o tipo de trinca que ocorre no Y-TZP é do tipo Palmqvist. Esse procedimento é necessário para se determinar quais modelos matemáticos devem ser empregados para o cálculo do fator de intensidade de tensão crítica pelo método de impressão Vickers.

4 - Para as amostras contendo 2 mol% de estabilizante os métodos de cálculo de K_{Ic} por impressão Vickers para trincas tipo Palmqvist mostram um crescimento do fator de intensidade de tensão crítica com o aumento do tamanho médio de grão, enquanto nas amostras com 3 mol % de ítria não se verifica aumento muito pronunciado da tenacidade com os processamentos utilizados, mesmo à 1500°C por 5 horas. No estudo comparativo entre os diferentes modelos matemáticos para o cálculo de K_{Ic} por impressão Vickers observa-se uma grande discrepância entre os resultados tanto para amostras Z2Y quanto para Z3Y para o mesmo conjunto de dados experimentais, tanto considerando-se o mesmo modelo quanto a mesma amostra. A determinação do fator de intensidade de tensão crítica pelo método de impressão Vickers é de grande simplicidade e rapidez, porém de baixa confiabilidade como demonstrado pela grande variação de resultados de K_{Ic} para os diferentes modelos matemáticos utilizando-se os mesmos dados experimentais, evidenciando-se assim o cuidado na escolha do modelo de cálculo de K_{Ic} e a dificuldade de se obter o valor absoluto desse parâmetro e conseqüentemente a impossibilidade de se comparar resultados obtidos por modelos e métodos diferentes.

5 - No estudo de comparação entre os métodos de medida do K_{Ic} por impressão Vickers para trincas tipo Palmqvist e por barra entalhada observou-se que o modelo proposto por Niihara é o que mais se aproxima dos resultados da barra entalhada para amostras de ambas composições na condição de sinterização de 1500°C por 1 hora, apesar dos valores de l/a para as amostras contendo 2 mol% de estabilizante estarem fora do intervalo de validade proposto para a equação.

6 - Os resultados de resistência mecânica à flexão para as amostras de ambas as composições mostraram crescimento desses valores até o tamanho médio de grão de 0,40 μm , observando-se para tamanhos de grão maiores um leve decréscimo da resistência mecânica. Considerando-se as mesmas condições de sinterização não se constatou diferença significativa dos valores do módulo de ruptura à flexão em função da composição das amostras ensaiadas, além disso a condição de sinterização de 1500°C por 1 hora mostrou ser aquela que fornece os maiores valores de resistência mecânica a flexão.

7 - Para as amostras com 2 mol% de estabilizante a quantidade de fase tetragonal nas superfícies das barras sinterizadas é pequena principalmente para as condições mais extremas de sinterização, comportamento não tão pronunciado para as amostras Z3Y. A espessura da camada monoclinica superficial da amostra Z2Y-1400/1 após a sinterização é de aproximadamente 20 μm ou cerca de 80 camadas de grãos transformados. Após polimento superficial a porcentagem de fase

tetragonal para todas as amostras é de 100%. A retífica provoca a transformação $t \rightarrow m$ em todas as amostras, sendo mais drástica para as amostras sinterizadas a 1500°C por 5 horas independentemente da composição. Os resultados de difratometria de raios X nas superfícies fraturadas após o ensaio de ruptura à flexão mostram a ocorrência da transformação de fase nas amostras com 2 mol% de ítria que é maior à medida que o tamanho médio de grão aumenta, enquanto que para as amostras contendo 3 mol% esse comportamento é menos acentuado.

8 - No estudo do comportamento sob irradiação neutrônica verificou-se que a transformação de fase tetragonal $\rightarrow$ monoclínica ocorre apenas nos grãos que se encontram próximos às condições de transformação, sendo que as máximas quantidades transformadas estão próximas de 10 % .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- /1/ McCAULEY, J.W. Possible Strategies for Advanced Structural Ceramics, *Ceram Bull.*, 67 (12): 1903-1910, 1988.
- /2/ GARVIE, R.C.; HANNINK, R.H.; PASCOE R.T. Ceramic Steel ?, *Nature*, 258 (5537): 703-704, 1975.
- /3/ SCHUBERT H.; PETZOW G. Microstructural investigations of the stability of yttria-stabilized tetragonal zirconia; Somiya, S.; Yamamoto, N.; Yanagida, H., in *Science and Technology of Zirconia III -Advances in Ceramics*, Vol. 24 A, American Ceramic Society, 21-28, EJA, 1988.
- /4/ STEVENS, R. *Zirconia and zirconia ceramics*; Magnesium Elektron Publication No 113; 2nd edition; GB; 1986.
- /5/ TSK Ceramic Series - Technical Bulletin ; Toyo Soda Manufacturing Co. Ltd; Tokio; Japão.
- /6/ KENDALL, K. Influence of Powder Structure on Processing and Properties of Advanced Ceramics, *Powd. Tech.* 58 (3) 151-161, 1989.

- /7/ LANGE, F.F. Powder Processing Science and Technology for Increased reliability, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (1): 3-15, 1989.
- /8/ LIU, T. Herstellung, Degradation und Ermüdung von umwandlungsverstärkten Y-TZP(A) und Ce-TZP Werkstoffen; Kernforschungszentrum Karlsruhe, Jul. 1990 (KfK 4769).
- /9/ HEUER, A.H.; CHAIM, R.; LANTERI, V. The displacive cubic-tetragonal transformation in ZrO_2 alloys; *Acta metall.*, 35(3): 661-666, 1987.
- /10/ SUBBARAO, E. C. Zirconia - an Overview ; Heuer, A. H. and Hobbs, L. W. eds, in *Science and Technology of Zirconia - Advances in Ceramics*, Vol. 3, Amer. Ceram. Soc., 1-24, EUA, 1981.
- /11/ HEUER, A. H., RÜHLE, M. Phase Transformations in ZrO_2 -Containing Ceramics: I- The instability of c- ZrO_2 and the Resulting Diffusion-Controlled Reactions; Claussen, N.; Rühle, M.; Heuer, A.H eds, in *Science and Technology of Zirconia - Advances in Ceramics*, Vol 12, Amer. Ceram. Soc., 1-13, EUA, 1984.
- /12/ BANSAL, G. K.; HEUER, A. H. On a Martensitic Phase Transformation in Zirconia (ZrO_2) - I - Metallographic evidence; *Acta Metall.*, 20 (11): 1281-1289, 1972.
- /13/ BANSAL, G. K.; HEUER, A. H. On a Martensitic Phase Transformation in Zirconia (ZrO_2) - II - Crystallographic aspects; *Acta Metall.*, 22 (4): 409-417, 1974.

- /14/ EVANS, A.G.; HEUER, A.H. Review - Transformation toughening in ceramics: Martensitic transformations in crack-tip stress fields; *J. Am. Ceram. Soc.*, 63 (5-6): 241-248, 1980.
- /15/ SUBBARAO, E. C.; MAITI, H. S.; SRIVASTAVA, K. K. Martensitic Transformation in Zirconia; *Phys. stat. sol (a)* 21 (9): 9-40, 1974.
- /16/ CLAUSSEN, N.; JAHN, J. Umwandlungsverhalten von ZrO_2 -Teilchen in einer keramischen Matrix; *Ber. Dt. Keram. Ges.*, 55 (11): 487-491, 1978.
- /17/ KRIVEN, W.M. Martensitic Toughening of Ceramics; *Mat. Sci. and Eng.*; A127 (2): 249-255, 1990.
- /18/ CLAUSSEN, N. Z. Umwandlungsverstärkte keramische Werkstoffe; *Werkstofftech.* 13 (4): 138-147 e 13 (5): 185-196, 1982.
- /19/ EVANS, A.G. Toughening mechanisms in zirconia alloys; Heuer, A. H. and Hobbs, L. W. eds, in *Science and Technology of Zirconia - Advances in Ceramics*, Vol. 3, Amer. Ceram. Soc., 193-212, EUA, 1981.
- /20/ EVANS, A.G.; CANNON, R.M. Overview No.48 - Toughening of Brittle Solids by Martensitic Transformations, *Acta metall.*, 34 (5): 761-800, 1986.

- /21/ LANGE, F. F. Transformation toughening Part II - Contributions to fracture toughness; *J. Mater. Sci.* 17 (1): 235-239, 1982.
- /22/ GARVIE, R.C.; SWAIN, M.V. Thermodynamics of the tetragonal to monoclinic phase transformation in constrained zirconia microcrystals - Part 1 In the absence of an applied stress field; *J. Mat. Sci.*, 20 (4): 1193-1200, 1983.
- /23/ GARVIE, R.C. Thermodynamic analysis of the tetragonal to monoclinic transformation in a constrained zirconia microcrystal - Part 2 - in the presence of an applied stress; *J Mat Sci* 20 (10): 3479-3486, 1985.
- /24/ CHEN, I. W.; CHIAO, Y. H. Martensitic Transformations in ZrO_2 and HfO_2 - An assessment of small-particle experiments with metal and ceramic matrices; Claussen, N.; Rühle, M.; Heuer, A.H eds, in *Science and Technology of Zirconia - Advances in Ceramics*, Vol 12, Amer. Ceram. Soc., 33-45, EUA, 1984.
- /25/ LANGE, F. F. Transformation toughening Part I - Size effects associated with the thermodynamics of constrained transformations; *J. Mater. Sci.*, 17(1): 225-234, 1982.
- /26/ LANGE, F. F.; GREEN, D. J. Effect of inclusion size on the retention of tetragonal ZrO_2 : theory and experiments; Claussen, N.; Rühle, M.; Heuer, A.H eds, in *Science and Technology of Zirconia - Advances in Ceramics*, Vol 12, Amer. Ceram. Soc., 217-225, EUA, 1984.

- /27/ PANDOLFELLI, V.C., NETTLESHIP, I., STEVENS, R. Fundamentals, properties and trends in tetragonal zirconia polycrystals (TZP); *Cerâmica*, 33(213): 211-220, 1987.
- /28/ HEUER, A.H., CLAUSSEN, N., KRIVEN, W.M., RUHLE, M. Stability of tetragonal ZrO_2 particles in ceramic matrices; *J. Am. Ceram. Soc.*, 65 (12): 642-650, 1982.
- /29/ GAO, L., YEN, T.S., GUO, J.K. Influence of ZrO_2 Particle size on Toughening in Hot-pressed Y-TZP ; Somiya, S.; Yamamoto, N.; Yanagida, H., in *Science and Technology of Zirconia III -Advances in Ceramics*, Vol. 24 A, American Ceramic Society, 405-413, EUA, 1988.
- /30/ RÜHLE, M., HEUER, A.H. Phase transformations in ZrO_2 -containing ceramics: II, The Martensitic reaction in t- ZrO_2 . Claussen, N.; Rühle, M.; Heuer, A.H eds, in *Science and Technology of Zirconia - Advances in Ceramics*, Vol 12, Amer. Ceram. Soc., 14-32, EUA, 1984.
- /31/ SCOTT, H.G. Phase relationships in the zirconia-yttria system; *J. Mat. Sci*; 10 (5): 1527-35, 1975.
- /32/ YOSHIMURA, M. Phase stability of zirconia; *Cer. Bull.*, 67 (12): 1950-55, 1988.
- /33/ GRAIN, C.F. Phase relations in the ZrO_2 -MgO system; *J. Am. Ceram. Soc.*, 50 (6): 288-290, 1967.

- /34/ LAWN, B.R.; WILSHAW, T.R. *Fracture of brittle solids*; London; Cambridge University Press; 1975.
- /35/ BRADLEY, D.C.; THORNTON, P. Zirconium and hafnium; Ch 33; in *Comprehensive Inorganic Chemistry*; Pergamon Press, 1973.
- /36/ CLAUSSEN, N. RÜHLE, M. Design of transformation-toughened ceramics; Claussen, N.; Rühle, M.; Heuer, A.H eds, in *Science and Technology of Zirconia - Advances in Ceramics*, Vol 12, Amer. Ceram. Soc., 137-163, EUA, 1984.
- /37/ CLAUSSEN, N.; SIGULINSKI, F.; RÜHLE, M. Phase transformation of solid solutions of ZrO_2 and HfO_2 in an Al_2O_3 matrix; Claussen, N.; Rühle, M.; Heuer, A.H eds, in *Science and Technology of Zirconia - Advances in Ceramics*, Vol 12, Amer. Ceram. Soc., 164-167, EUA, 1984.
- /38/ LANGE, F. F. Transformation toughening Part III - Experimental observation in the ZrO_2 - Y_2O_3 system ; *J. Mater. Sci.*, 17(1): 240-246, 1982.
- /39/ DAVIDGE, R.W. *Mechanical behaviour of ceramics*; London; Cambridge University Press; 1979.
- /40/ GARVIE, R.C.; NICHOLSON, P.S. Phase analysis in zirconia systems; *J. Am. Ceram. Soc.*, 55 (6): 303-305, 1972.

- /41/ JCPDS Cards; ZrO_2 -m 24-1165 e ZrO_2 -t 17-923; International Center for Diffraction Data; EUA, 1978.
- /42/ HEIMENDAHL, M.v. *Einführung in die Elektronenmikroskopie - Werkstoffkunde*; Band 1; Vieweg und Sohn Verlag; Alemanha; 1970.
- /43/ TGZ-3 Catalog; Carl Zeiss; Alemanha.
- /44/ INGEL, R.P.; LEWIS III, D. Lattice parameters and density for Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 ; *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (4): 325-332, 1986.
- /45/ Mini Mop Manual Rel 1.0; Image Analysis System; Kontron Electronic Group; Alemanha; 1985.
- /46/ PONTON, C.B.; RAWLINGS, R.D. Vickers indentation fracture toughness test - Part 2 - Application and critical evaluation of standardised indentation toughness equations; *Mat. Sci & Tech*; 5 (10): 961-976, 1989.
- /47/ EXNER, H.E. The influence of sample preparation on Palmqvist's method for toughness testing of cemented carbides; *Trans. of the Metall. Soc. of AIME*; 245(4): 677-683, 1969.
- /48/ FURLAM, J.P.; PIORINO NETO, F.; CUNHA, P.A.; MELLO, F.C.L.; CAIRO, C.A.A.; DEVEZAS, T.C. Desenvolvimento de uma metodologia de ensaio de K_{IC} por impressão Vickers, *Anais do 32º Congresso Brasileiro de Cerâmica- Natal RN; Vol. I; 422-442; São Paulo; 1988.*

- /49/ Metals Handbook; Vol. 11; 8th edition; Nondestructive Inspection and Quality Control; American Society for Metals; EUA; 1976.
- /50/ BINNER, J.G.P.; STEVENS, R. REVIEW PAPER - The measurement of toughness by indentation; *Br. Ceram. Trans. J.*, 83: 168-172, 1984.
- /51/ OSTOJIC, P.; MCPHERSON, R. A review of indentation fracture theory: its development, principles and limitations; *Int. Journal of Fracture*, 33(2): 297-312, 1987.
- /52/ LAWN, B.; WILSHAW, R. REVIEW - Indentation fracture : fracture and applications. *J.Mat.Sci*, 10: 1049-1081, 1975.
- /53/ MARION, R.H. Use of indentation fracture to determine fracture toughness; *Fracture Mechanics Applied to Brittle Materials*, ASTM - STP-678, S. W. Freiman Ed; American Society for Testing and Materials, 103-111, EUA, 1979.
- /54/ PONTON, C.B.; RAWLINGS, R.D. Vickers indentation fracture toughness test - Part 1 - Review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations. *Mat. Sci & Tech.*, 5 (9): 865-872, 1989.
- /55/ LAWN, B.R., SWAIN, M.V.; Microfracture beneath point indentations in brittle solids; *J. Mater. Sci.*, 10 : 113-122, 1975.

- /56/ LAWN, B.R.; FULLER, E.R. Equilibrium penny-like cracks in indentation fracture; *J. Mater Sci.*, 10: 2016-24, 1975.
- /57/ EVANS, A.G.; WILSHAW, T.R. Quasi-static solid particle damage in brittle solids - I. Observations analysis and implications; *Acta Metall*; 24 (10): 939-956, 1976.
- /58/ EVANS, A.G.; CHARLES, E.A. Fracture toughness determination by indentation. *J. Am. Ceram Soc.*, 59(7-8): 371-72, 1976.
- /59/ EVANS, A.G. Fracture toughness : the role of indentation techniques; *Fracture Mechanics Applied to Brittle Materials*, ASTM - STP-678, S. W. Freiman Ed; American Society for Testing and Materials, 112-135, EUA, 1979.
- /60/ LAWN, B.R.; EVANS, A.G.; MARSHALL, D.B. Elastic/plastic indentation damage in ceramics: the median/radial crack system; *J. Amer. Ceram Soc.* 64 (9-10): 574-81, 1981.
- /61/ ANSTIS, G.R.; CHANTIKUL, P.; LAWN, B.R.; MARSHALL, D.B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I- direct crack measurements and II- strength method; *J. Amer. Ceram. Soc.*, 64 (9-10): 533-543, 1981.
- /62/ NIIHARA, K.; MORENA, R.; HASSELMAN, D.P.H. Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios; *J. Mater. Sci. Lett.*, 1 (1): 1982.

- /63/ LANKFORD, J. Indentation microfracture in the Palmqvist crack regime: implications for fracture toughness evaluation by the indentation method; *J. Mater. Sci. Lett.*, 1(11): 493-495, 1982.
- /64/ MIRANZO, P.; MOYA, J.S. Elastic/plastic indentation in ceramics: a fracture toughness determination model. *Ceram. Intern.*, 10(4): 147-152, 1984.
- /65/ LAUGIER, M.T. The elastic/plastic indentation of ceramics; *J. Mater. Sci. Lett.*, 4 (12): 1539-1541, 1985.
- /66/ TANAKA, K. Elastic/plastic indentation hardness and indentation fracture toughness : the inclusion core model; *J. Mater. Sci.*, 22 (4): 1501-08, 1987.
- /67/ NIIHARA, K. A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2 (5): 221-223, 1983.
- /68/ SHETTY, D.K.; WRIGHT, I.G.; MINCER, P.N.; CLAUSER, H. Indentation fracture of WC-Co cermets. *J. Mat. Sci.*, 20 (5): 1873-82, 1985.
- /69/ LAUGIER, M.T. New formula for indentation toughness in ceramics. *J. Mater. Sci. Lett.*, 6 (3): 355-356, 1987.
- /70/ SIMPSON, L.A. Use of notched-beam test for evaluation of fracture energies of ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 57 (4): 151-154. 1974.

- /71/ RICHESON, D.W. *Modern Ceramic Engineering - Properties, Processing and use in design*, Marcel Dekker Inc, EUA, 1982.
- /72/ GREEN, D.J., LANGE, F.F., JAMES, M.R. Factors influencing residual surface stresses due to a stress-induced phase transformation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 (9): 623-629, 1983.
- /73/ RÜHLE, M.; CLAUSSEN, N.; HEUER, A.H. Microstructural studies of Y_2O_3 -containing tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP); Claussen, N.; Rühle, M.; Heuer, A.H eds, in *Science and Technology of Zirconia - Advances in Ceramics*, Vol 12, Amer. Ceram. Soc., 352-370, EUA, 1984.
- /74/ MATSUI, M.; SOMA, T.; ODA, I. Effect of microstructure on the strength of Y-TZP components; Claussen, N.; Rühle, M.; Heuer, A.H eds, in *Science and Technology of Zirconia - Advances in Ceramics*, Vol 12, Amer. Ceram. Soc., 371-381, EUA, 1984.
- /75/ JONES, S.L.; NORMAN, C.J.; SHAHANI, R. Crack-profile formed under a Vickers indent pyramid. *J. Mat. Sci. Lett.*, 6 (6): 721-723, 1987.